

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**PIERRE BREMOND**

INGÉNIEUR E. P. C. I.

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE L'INSTITUT DE CÉRAMIQUE FRANÇAISE

CHIMISTE EN CHEF DE LA MANUFACTURE NATIONALE DE SÈVRES

PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CÉRAMIQUE

1<sup>re</sup> THESE. — LA PERMÉABILITÉ GAZEUSE DES PRODUITS CÉRAMIQUES  
AUX DIVERSES TEMPÉRATURES.

2<sup>e</sup> THESE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1933 devant la Commission d'examen

Président : MM. G. URBAIN

Examineurs } E. DARMOIS  
V. AUGER

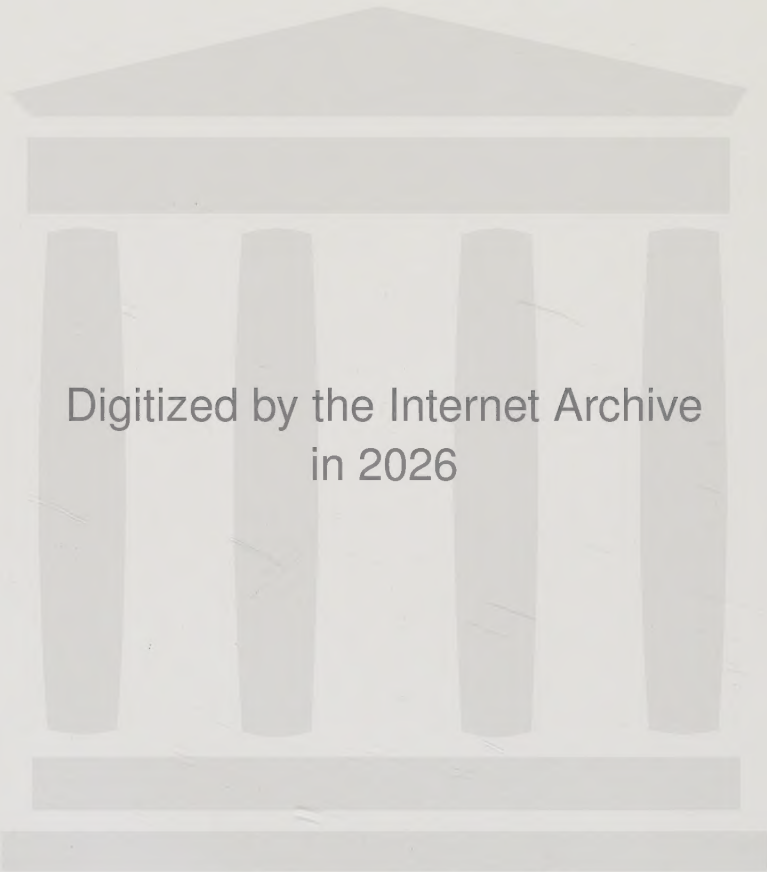
Imp. S. A. P. I.

20, Rue Turgot, Paris-9<sup>e</sup>

1933







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**PIERRE BREMOND**

INGÉNIEUR E. P. C. I.

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE L'INSTITUT DE CÉRAMIQUE FRANÇAISE

CHIMISTE EN CHEF DE LA MANUFACTURE NATIONALE DE SÈVRES

PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CÉRAMIQUE

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — LA PERMÉABILITÉ GAZEUSE DES PRODUITS CÉRAMIQUES  
AUX DIVERSES TEMPÉRATURES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

---

*Soutenues le*

*1933 devant la Commission d'examen*

*Président :* MM. G. URBAIN

*Examineurs*    {    E. DARMOIS  
                              V. AUGER

---

Imp. S. A. P. I.

20, Rue Turgot, Paris-9<sup>e</sup>

1933

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen ..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe

Doyen honoraire ..... M. MOLLIARD.

Professeurs  
honoraires ..... H. LE CHATELIER.  
H. FRESLE  
A. FERNBACH  
A. LEDUC.  
Emile PICARD.  
RÉMY PERRIER.  
LÉON BRILLOUIN.  
A. DEREIMS.

E. GOURSAT ..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.  
P. JANET ..... Electrotechnique générale.  
F. WALLERANT ..... Minéralogie.  
P. PAINLEVÉ ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.  
M. CAULLERY ..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).  
Emile BOREL ..... Calcul des probabilités et Phys. mathém.  
H. ABRAHAM ..... Physique.  
M. MOLLIARD ..... Physiologie végétale.  
E. CARTAN ..... Géométrie supérieure.  
Gabriel BERTRAND ..... Chimie biologique.  
Jean PERRIN ..... Chimie physique.  
L. LAPICQUE ..... Physiologie générale.  
M<sup>me</sup> P. CURIE ..... Physique générale et radioactivité.  
G. URBAIN ..... Chimie générale.  
L. MARCHIS ..... Aviation.  
E. VESSIOT ..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.  
A. COTTON ..... Physique générale.  
J. DRACH ..... Application de l'analyse à la géométrie.  
Charles FABRY ..... Physique.  
R. LESPIEAU ..... Théories chimiques.  
P. PORTIER ..... Physiologie comparée.  
Charles PÉREZ ..... Zoologie.  
E. BLAISE ..... Chimie organique.  
P.-A. DANGEARD ..... Botanique.  
LÉON BERTRAND ..... Géologie structurale et géologie appliquée.  
E. RABAUD ..... Biologie expérimentale.  
G. JULIA ..... Calcul différentiel et calcul intégral.  
Paul MONTEL ..... Mécanique rationnelle.  
V. AUGER ..... Chimie appliquée.  
P. WINTREBERT ..... Anatomie et histologie comparées.  
O. DUBOSCO ..... Biologie maritime.  
Eugène BLOCH ..... Physique théorique et physique céleste.  
L. LUTAUD ..... Géographie physique et géologie dynam.  
Henri VILLAT ..... Mécanique des fluides et applications.  
Ch. JACOB ..... Géologie.  
P. PASCAL ..... Chimie minérale.  
E. ESCLANGON ..... Astronomie.  
H. BÉNARD ..... Mécanique expérimentale des fluides.  
C. MAUGUIN ..... Minéralogie.  
L. BLARINGHEM ..... Botanique.  
A. GUILLIERMOND ..... Botanique (P. C. N.).  
A. DENJOY ..... Mathématiques générales.  
J. DUFOUR ..... Physique (P. C. N.).  
H. BEGHIN ..... Mécanique physique et expérimentale.  
De BROGLIE ..... Théories physiques.

E. PÉCHARD ..... Chimie (Enseigt P.C.N.).  
A. GUILLET ..... Physique.  
M. GUICHARD ..... Chimie minérale.  
A. MICHEL-LÉVY ..... Pétrographie.  
H. MOUTON ..... Chimie physique.  
L. DUNOYER ..... Optique appliquée.  
M. JAVILLIER ..... Chimie biologique.  
ROBERT-LÉVY ..... Zoologie.  
A. DEBIERNE ..... Radioactivité.  
E. DARMOIS ..... Physique.  
G. BRUHAT ..... Physique.  
F. PICARD ..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).  
L. JOLEAUD ..... Paléontologie.  
M. FRÉCHET ..... Calcul des Probabilités et Physiques mathématiq.  
M<sup>me</sup> RAMART - LUCAS ..... Chimie organique.  
FOCH ..... Mécanique expérimentale des fluides.  
PAUTHENIER ..... Physique (P. C. N.).  
VILLEY ..... Mécanique physique et expérimentale.  
LABROUSTE ..... Physique du Globe.  
FREUNDLER ..... Zoologie.  
PRENANT ..... Chimie générale.  
P. JOB ..... Optique appliquée.  
CHRÉTIEN ..... Chimie (P. C. N.).  
BOHN ..... Zoologie (P. C. N.).  
COMBES ..... Sciences natur. (P.C.N.).  
GARNIER ..... Mécanique rationnelle.  
PÉRÉS ..... Mécanique des fluides.  
LAUGIER ..... Physiologie générale.  
TOUSSAINT ..... Technique Aéronautique.  
HACKSPILL ..... Chimie (P. C. N.).  
M. CURIE ..... Physique (P. C. N.).

Secrétaire ..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire ..... D. TOMBECK.



# LA PERMÉABILITÉ GAZEUSE DES PRODUITS CÉRAMIQUES AUX DIVERSES TEMPÉRATURES

Étude théorique et expérimentale de ses lois et de son rôle  
dans les cuissons

par Pierre BREMOND,

*Directeur du Laboratoire de l'Institut  
de Céramique Française.*

---

## ORIGINE ET BUT DES RECHERCHES

Dans une suite de mémoires publiés les années précédentes, il a été étudié un certain nombre de phénomènes physiques et chimiques jouant un rôle important dans les cuissons. Un bref rappel aidera la lecture du présent travail qui en est la suite logique.

I. Au point de vue de la structure, il a été établi que l'indice de porosité (volumes des vides rapporté au poids de matière) d'une pâte en cours de cuisson varie d'une façon définie avec l'élévation de température, la durée de cuisson, l'atmosphère du four. Une pâte donnée, façonnée selon un procédé déterminé a une courbe de porosité typique si la cuisson a été elle-même conforme à la courbe de température adoptée. Inversement, si la courbe de température est définie, on peut obtenir un contrôle exact de l'état céramique des pâtes : composition, variation de composition, régularité de préparation, régularité de façonnage.

La porosité ici envisagée est le volume total des pores ouverts à une ou deux de leurs extrémités (cavernes et tubes) et remplissables par un liquide. La porosité ne doit pas être confondue avec la *perméabilité* qui implique un mouvement de fluide au travers de la matière.

II. La structure alvéolaire ouverte et la structure alvéolaire fermée est déterminée par l'étude des densités. Il a été ainsi constaté qu'en général les pâtes ont une structure uniquement alvéolaire ouverte puis, au fur et à mesure que la vitrification se poursuit, des alvéoles microscopiques internes et fermées se développent par

suite de formation de bulles, de fissures microscopiques dans les cristaux de matière première, etc... L'alvéolage interne subsiste quand la porosité ouverte a disparu et il continue de se développer avec la cuisson, si bien qu'il peut, pour une pâte donnée, servir de repère pour savoir à quel degré de cuisson final la matière a été portée. Il provoque une augmentation permanente de la dimension des produits vitrifiés, qu'il ne faut pas confondre avec la simple dilatation thermique réversible.

III. L'étude du mode d'action des gaz des fours sur les matières céramiques a montré le rôle chimique des hydrocarbures et de l'oxyde de carbone qui se décomposent à basse température dans les pâtes en y déposant du carbone. L'anhydride carbonique, la vapeur d'eau, l'oxygène, peuvent enlever ce carbone ou le carbone existant dans les matières premières (matières organiques, ball clay, etc.), cet enlèvement se faisant sans ou avec accidents, selon que la pâte est encore suffisamment ouverte ou au contraire trop vitrifiée pour que l'évacuation des gaz produits puisse avoir lieu (cloques, grésil, etc.).

Les différentes matières favorisent inégalement les réactions internes : les matières à structure fine (argiles, colloïdes), étant de beaucoup les plus actives.

Les oxydations et réductions produites par les gaz des fours sont du même type de réaction.

Il y a ainsi une véritable *respiration* de la matière au cours de sa cuisson qui dépend au moins : de sa *nature*, de sa *structure*, du *milieu chimique* et de l'*état thermique* dans lequel elle est placée.

Les échanges gazeux au travers des pâtes étant un des facteurs déterminants des réactions chimiques et physiques de la cuisson, leur étude est une des clefs de nos fabrications. Elle fait l'objet du présent travail.

## CONSTITUTION DES GAZ

Il est impossible d'aborder cette étude sans faire appel à la théorie cinétique des gaz.

Un grand nombre de faits concordants ont prouvé que les gaz sont constitués par la réunion d'un infinité de molécules réelles,

extrêmement petites (on en compte 30 milliards de millions dans 1 millimètre cube à 0°). Ces molécules se meuvent perpétuellement et d'elles-mêmes en tous sens produisant ainsi un « chaos moléculaire ».

Les physiciens ont pu déterminer par le calcul et l'expérience le diamètre des molécules des différents gaz, leur masse, leur vitesse, leur nombre dans un volume connu, la longueur moyenne parcourue par une molécule en ligne sensiblement droite, aux diverses pressions, avant qu'elle en choque une autre, le temps qui sépare deux chocs de molécules, etc. On a enfin réussi à relier ces grandeurs entre elles par des lois qui ont permis de calculer et même de prévoir beaucoup de propriétés des gaz.

Le tableau I résume quelques propriétés moléculaires des gaz.

TABLEAU I

|                                                            | AIR  | OXYGÈNE | AZOTE | HYDROGÈNE | OXYDE<br>DE CARBONE | ANHYDRIDE<br>CARBONIQUE |
|------------------------------------------------------------|------|---------|-------|-----------|---------------------|-------------------------|
| Diamètre des molécules $\times 10^{-8}$ $\mu\text{m}$ ..   | »    | 2,97    | 3,15  | 2,40      | 3,19                | 3,33                    |
| Libre parcours moyen $\times 10^{-6}$ $\mu\text{m}$ ..     | 8,45 | 8,93    | 8,40  | 15,80     | 8,35                | 5,49                    |
| Coeff. de viscosité $\times 10^{-6}$ C. G. S. ..           | 171  | 190     | 167   | 84        | 166                 | 137                     |
| Vitesse $\mu\text{m}$ -sec. $\times 10^2$ .....            | 447  | 425     | 454   | 1628      | 454                 | 362                     |
| Nombre de chocs par sec. $\times 10^3$ ..                  | 118  | 112     | 119   | 63        | 120                 | 182                     |
| Durée d'un libre parcours:<br>sec. $\times 10^{-10}$ ..... | 1,89 | 2,10    | 1,85  | 0,97      | 1,84                | 1,51                    |

## CONSTITUTION DES PAROIS PERMÉABLES

Une paroi perméable doit être considérée comme formée de matière pleine traversée de part en part par une série de canaux capillaires (pouvant communiquer latéralement) de section, de forme, de largeur et de nature de paroi variables.

L'ensemble des faits observés dans cette étude montre que les échanges gazeux au travers d'une paroi ont pour *point de départ fondamental sa structure capillaire*, c'est-à-dire les dimensions des capillaires et leur répartition numérique en différents diamètres qu'on pourrait appeler la « *capillarométrie* » de la matière par analogie avec la granulométrie d'une poudre qui est la répartition

des grains en diverses grosseurs. Il y a aussi très vraisemblablement une action de nature de paroi pour les capillaires fins.

Autrement dit : deux matières également perméables à froid suivront des lois d'écoulement *totalelement différentes à chaud* si la première est constituée par de gros capillaires et la seconde par des capillaires fins.

Les échanges gazeux sont encore plus complexes si la matière contient des capillaires de tous ordres, ce qui est le cas général (briques, cazettes, etc.).

La nécessité de connaître la structure capillaire montre que les mesures directes et globales de perméabilité, à chaud comme à froid, ne peuvent qu'accumuler des résultats empiriques, intéressants en première analyse, mais valables pour le seul cas considéré.

Il est donc nécessaire de reprendre le problème sur les bases de la physique moléculaire en l'étudiant sur des cas « purs ».

## DIFFÉRENTS TYPES D'ÉCOULEMENT GAZEUX

Ils peuvent se classer en deux grandes catégories.:

### CATÉGORIE I

Écoulements dans lesquels les molécules gazeuses suivent librement leur course en zig-zags désordonnés sans que l'ensemble moyen de leurs mouvements soit modifié par la dimension du diamètre des capillaires autrement que dans la zone immédiate des parois.

A ce type appartiennent les écoulements suivants :

1° *Effusion*, ou écoulement par un orifice de dimension notable (trou, fente) ou une paroi très mince avec des pores très gros. La loi d'écoulement est celle de Torricelli-Graham. Le débit est proportionnel à  $\sqrt{\frac{H}{D_T}}$  ;  $H$  étant la pression et  $D_T$  la densité absolue (masse de l'unité de volume de gaz à  $T^\circ$ ) et  $T^\circ$  la température absolue ( $T^\circ = t + 273^\circ$ ). On a :

$$D_T = D_0 \frac{273}{T}$$

La composition d'un mélange de gaz ne varie pas pendant son écoulement (phénomène non sélectif). Le débit *augmente* avec l'élévation de la température comme  $\sqrt{T}$ .

2° *Transpiration* ou écoulement tubulaire (parois épaisses, pores relativement gros).

La loi d'écoulement est celle de Poiseuille; pour un tube et une pression donnés, l'écoulement est inversement proportionnel à la *viscosité* du fluide. La composition d'un mélange de gaz ne varie pas pendant son écoulement (phénomène non sélectif), mais le débit *diminue* très rapidement avec l'élévation de la température.

## CATÉGORIE II

Écoulements gazeux dans lesquels les mouvements libres des molécules sont plus ou moins modifiés par les dimensions, et peut-être aussi par la nature des parois des capillaires. Les lois sont beaucoup plus complexes car elles touchent directement les mouvements individuels des molécules et ne sont plus des lois de résultats moyens comme dans la première catégorie.

Les phénomènes varient avec la nature individuelle des molécules et sont, de ce fait, sélectifs.

### I. EFFUSION

Le présent travail n'en comprend pas l'étude expérimentale (écoulement par trou, fente) qui est connue jusqu'aux températures élevées, tout au moins dans ses grandes lignes. M. H. CASSAN a utilisé l'effusion comme méthode pyrométrique pour mesurer les températures — ou les densités — d'après la mesure du débit d'un trou percé dans la paroi d'une enceinte chauffée à  $T^\circ$ .

$$\text{On a :} \quad Q_r = K \cdot \frac{1}{\sqrt{D_0}} \cdot \sqrt{H} \cdot \sqrt{\frac{T}{273}}.$$

$Q_r$  = débit-seconde à  $T^\circ$ ;  $D_0$  = densité absolue à  $0^\circ$  C.;  $H$  = pression;  $T$  = température absolue;  $K$  = constante de l'appareil.

*Remarque.* — Le débit-seconde ramené à  $0^\circ$  C. est :

$$Q_0 = Q_r \frac{273}{T} = K \frac{1}{\sqrt{D_0}} \sqrt{H} \sqrt{\frac{273}{T}}$$

La masse de gaz qui passe par une fente est donc proportionnelle à l'inverse de  $\sqrt{T}$ ; pour un même gaz, et avec une même pression, une fente laisse donc mieux passer le gaz froid que le gaz chaud (paroi fendue, rentrée d'air). A  $800^\circ$  par exemple, l'air

chaud passe deux fois moins bien que l'air froid, pour la même fente.

TABLEAU II

Valeurs de  $T$  et  $\sqrt{T}$  :

|               |             |              |               |               |               |               |               |               |
|---------------|-------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $t^{\circ}$ = | $0^{\circ}$ | $17^{\circ}$ | $100^{\circ}$ | $200^{\circ}$ | $300^{\circ}$ | $400^{\circ}$ | $500^{\circ}$ | $600^{\circ}$ |
| $T$ =         | 273         | 290          | 373           | 473           | 573           | 673           | 773           | 873           |
| $\sqrt{T}$ =  | 16,5        | 17           | 19,3          | 21,7          | 23,9          | 25,9          | 27,8          | 29,5          |

|               |               |               |               |                |                |                |                |                |
|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $t^{\circ}$ = | $700^{\circ}$ | $800^{\circ}$ | $900^{\circ}$ | $1000^{\circ}$ | $1100^{\circ}$ | $1200^{\circ}$ | $1300^{\circ}$ | $1400^{\circ}$ |
| $T$ =         | 973           | 1073          | 1173          | 1273           | 1373           | 1473           | 1573           | 1673           |
| $\sqrt{T}$ =  | 31,2          | 32,8          | 34,1          | 35,7           | 37,0           | 38,4           | 39,5           | 40,7           |

## II. ÉCOULEMENT TUBULAIRE (TRANSPIRATION).

### LOI DE POISEUILLE. VISCOSITÉ

Soit un fluide, liquide ou gazeux, s'écoulant dans un tube. La vitesse du fluide est nulle au contact immédiat de la paroi du tube sur laquelle le fluide frotte, et elle va en augmentant vers le centre où elle est maximum. Les diverses couches du fluide frottent en outre sur elles-mêmes. Plus le passage de la vitesse nulle à la vitesse maximum sera rapidement accompli, autrement dit moins le fluide « collera » sur les parois du tube et sur lui-même, moins il sera *visqueux*, plus le débit sera grand. Cela revient à dire qu'un même tube laissera écouler, pour une même pression, d'autant plus de fluide que celui-ci aura un coefficient de viscosité plus faible.

La viscosité gazeuse varie d'un gaz à l'autre, et elle *augmente* avec la température, ce qui explique la *diminution du débit*.

La formule fondamentale de Poiseuille est :

$$Q_T = \frac{1}{\eta_T} \cdot \frac{\pi r^4}{8l} \cdot (P_0 - P_1). \quad (1)$$

$r$  et  $l$  = rayon et longueur du tube;  $P_0 - P_1$  = différence de pression entre les extrémités;  $\eta_T$  = coefficient de viscosité du gaz à  $T$  absolue.

Dans les tubes très courts et les écoulements rapides, il y a un terme dit « correction de force vive », mais le calcul et l'expérience montrent qu'il est totalement négligeable dans nos essais.

APPLICATION AUX PAROIS CÉRAMIQUES. — La formule (1) n'est pas directement utilisable. Les parois sont formées d'une somme de capillaires de rayon  $r_1, r_2, r_3$ , ayant chacun un débit. Il faut envisager un terme :

$$\sum \frac{\pi r^4}{8 l}.$$

qui devient alors un coefficient global de matière que nous désignerons par K. La longueur  $l$  du tube est l'épaisseur  $E$  de la paroi. La loi ne s'applique bien qu'à une matière de *structure homogène* : si l'épaisseur  $E$  devient  $2E$ , il faut que les groupes de tubes de la deuxième épaisseur aient le même rayon  $r_m$ . Autrement dit, il ne faut pas que, d'une face à l'autre de la paroi, la structure soit formée de tubes en entonnoirs régulièrement orientés la pointe dans le même sens. La loi serait néanmoins applicable si on considère le *même fragment* de matière dans les différentes circonstances d'emploi.

La formule (1) donne le débit par seconde, à  $T^0$  et par unité de surface. Le débit d'une paroi de surface  $S$  et d'épaisseur  $E$  obéissant à la loi de Poiseuille sera :

$$Q_T = K \frac{1}{\eta_T} \cdot \frac{S}{E} \cdot (P_0 - P_1). \quad (2)$$

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA VARIATION DE LA VISCOSITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE;

### FORMULE DE SUTHERLAND

Les gaz étant plus visqueux à chaud qu'à froid, une paroi à texture assez grosse (cazetterie, réfractaire) sera moins perméable à chaud qu'à froid et les débits seront dans le rapport inverse des viscosités.

En appliquant la théorie cinétique des gaz, Sutherland a montré qu'en tenant compte de la modification du libre parcours moyen des molécules sous l'action de la température, on peut relier

le coefficient de viscosité  $\eta_0$  d'un gaz à 0° C. au coefficient de viscosité  $\eta_T$  du même gaz à la température T par la relation suivante dans laquelle C est une constante caractéristique de chaque gaz :

$$\eta_T = \eta_0 \sqrt{\frac{T}{273}} \cdot \frac{273 + C}{T + C} \cdot \frac{T}{273} = \eta_0 \left( \frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{273 + C}{T + C}$$

qu'on peut encore écrire :

$$\eta_T = \eta_0 \frac{273 + C}{273} \cdot \frac{T}{T + C} \quad (3)$$

Cette loi n'avait été vérifiée jusqu'ici que dans des limites ne dépassant pas 300°, il était donc indispensable de vérifier la loi aux températures élevées pour l'appliquer à la céramique.

Les essais faits sur des matières à gros grains n'ont donné que des résultats approchés car il est impossible d'obtenir une matière fonctionnant exclusivement sous le régime Poiseuille. Une pâte de cazette formée de 60 % de chamotte tamis 50 ne fonctionne à froid qu'à 50 % environ d'écoulement Poiseuille et cette proportion se modifie à chaud.

Pour avoir un phénomène pur, nous avons pris le cas idéal, réalisé dans le montage suivant :

Un gros tube en porcelaine, coudé en forme de L a été perforé à son extrémité, et dans le trou a été scellé à l'émail un très fin tube capillaire en porcelaine de 30 centimètres de long et environ 8/10 de millimètre de diamètre intérieur.

Les deux tubes ainsi soudés ont été placés dans un four réglable à des températures connues. En amenant dans le gros tube un gaz à pression connue, il s'y échauffait puis s'écoulait par le tube capillaire à une température T. En mesurant le débit, il était donc possible d'en déduire le coefficient de viscosité  $\eta_T$  pour chaque température et de le comparer au coefficient  $\eta_T$  calculé.

La variation des dimensions du tube capillaire par dilatation thermique est absolument négligeable.

Pour deux gaz étudiés : l'air (gaz presque parfait) et l'anhydride carbonique (gaz non parfait) la concordance entre la viscosité mesurée et la viscosité calculée aux diverses températures a été très bonne. Les constances C employées dans la formule (3) sont celles de Breitenbach (voir tableau IV).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III et mieux visibles dans les courbes figure 1.

TABLEAU III

*Coefficients de viscosité mesurés et calculés pour l'air et CO<sup>2</sup> :* $\eta \times 10^{-6}$  $(\eta \times 10^{-4})$ 

|             | CO <sup>2</sup> |         |             | AIR    |         |
|-------------|-----------------|---------|-------------|--------|---------|
|             | MESURÉ          | CALCULÉ |             | MESURÉ | CALCULÉ |
| 19° .....   | 149,9           | 146,8   | 18° .....   | 182,7  | 182,4   |
| 32° .....   | 159,4           | 154,3   | 40° .....   | 195,8  | 193,5   |
| 104° .....  | 188,9           | 187,3   | 54° .....   | 195,8  | 200,2   |
| 145° .....  | 204,1           | 209,8   | 74° .....   | 210,2  | 209,4   |
| 235° .....  | 241,5           | 241,8   | 229° .....  | 263,8  | 272,9   |
| 417° .....  | 310,6           | 307,8   | 334° .....  | 312,3  | 310,4   |
| 490° .....  | 330,0           | 331,6   | 357° .....  | 317,5  | 318,1   |
| 574° .....  | 367,3           | 359     | 409° .....  | 341,3  | 335     |
| 685° .....  | 380             | 390,6   | 466° .....  | 350,1  | 352,8   |
| 764° .....  | 408,4           | 412,7   | 481° .....  | 358,3  | 359     |
| 850° .....  | 435,8           | 435,7   | 537° .....  | 368,6  | 374     |
| 1008° ..... | 477,8           | 475,9   | 565° .....  | 375    | 382     |
| 1052° ..... | 478,6           | 486,5   | 620° .....  | 391,6  | 397,6   |
|             |                 |         | 638° .....  | 401,4  | 402,3   |
|             |                 |         | 750° .....  | 426,3  | 431,8   |
|             |                 |         | 810° .....  | 441,9  | 446,7   |
|             |                 |         | 923° .....  | 464,3  | 474,3   |
|             |                 |         | 1034° ..... | 490,6  | 499,6   |
|             |                 |         | 1134° ..... | 520,6  | 521,5   |

La loi de Sutherland a été très exactement vérifiée pour plusieurs gaz (H. CO, N, O, etc.), de  $-190$  à  $+200$ . La vérification poussée pour l'air et CO<sup>2</sup> presque vers  $1.100^{\circ}$  ayant été bonne, on peut admettre qu'elle exprime bien, jointe à la loi de Poiseuille, la loi générale de l'écoulement visqueux (transpiration) qui prend ainsi la forme suivante pour une paroi plane à faces parallèles constituée par une matière à structure non fine mais homogène :

$$Q_r = K \frac{1}{\eta_0} \frac{273^{1,5}}{273 + C} \frac{T + C}{T^{1,5}} \frac{S}{E} (p_0 - p_1) \quad (4)$$

$Q_r$  = débit-seconde par cm<sup>2</sup> et par pression de 1 barye;

$\eta_0$  = coefficient de viscosité du gaz à  $0^{\circ}$  C.;

$C$  = constante de Sutherland-Breitenbach (voir tableau IV);

$T$  = température absolue ( $t + 273$ );  $S$  = surface en cm<sup>2</sup>;

$E$  = épaisseur en cm.;  $p_0 - p_1$  = différence de pression entre les deux faces, en baryes.

*Remarque I.* — Pour une paroi et un gaz déterminés et une différence de pression fixe, le seul terme variable avec la température est  $\frac{T+C}{T^{1,5}}$

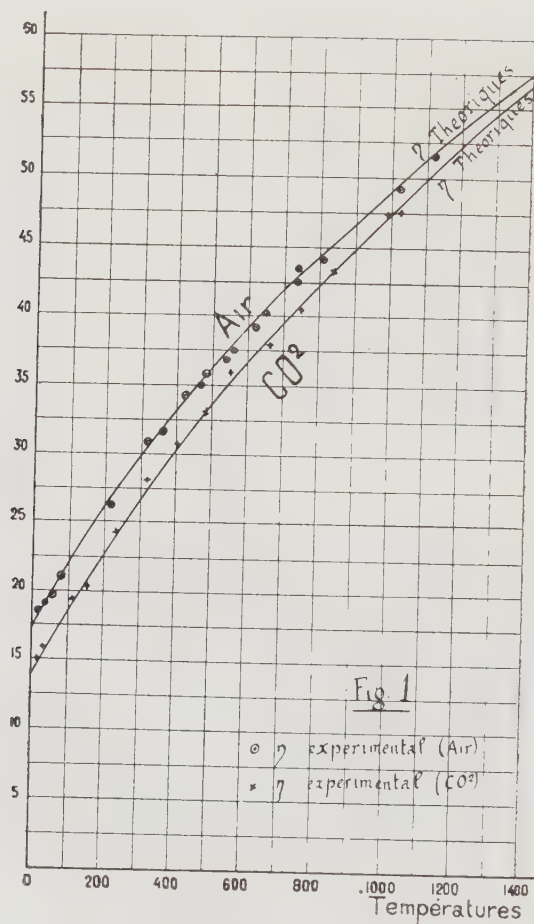


Fig. 1

Il s'ensuit que plus T est élevé, plus le rapport tend vers  $\frac{T}{T^{1,5}}$  c'est-à-dire vers  $\frac{1}{\sqrt{T}}$ . C'est ce que divers auteurs et nous-mêmes

avons observé sur des matières à gros grains dans des essais antérieurs (1930).

*Remarque II.* — Si l'on fait traverser une même paroi par différents gaz, sous la même pression, on aura des débits différents qui seront dans le rapport inverse des coefficients de viscosité, ainsi que le montre la formule (2).

On aura :

$$\frac{Q'_T}{Q_T} = \frac{\eta_T}{\eta'_T} \quad (5)$$

Chacun des coefficients  $\eta_T$  et  $\eta'_T$  peut être calculé d'après la formule de Sutherland.

*Remarque III.* — L'application de la formule (5) permet de voir si l'on a affaire à une paroi à écoulement visqueux ou non. En effet, en mesurant le débit de l'air et celui de  $\text{CO}_2$ , on doit avoir à  $0^\circ$  :

$$\frac{Q(\text{CO}_2)}{Q(\text{AIR})} = \frac{\eta_{\text{AIR}}}{\eta_{\text{CO}_2}} = \frac{0,0001733}{0,0001388} = 1,248.$$

(Avec de l'hydrogène, on aurait un rapport égal à 2,02, etc...).

Plus le rapport trouvé par expérience sera voisin de 1,248 à froid avec  $\text{CO}_2$ , plus l'écoulement sera du type visqueux.

On peut même mesurer à la *température ambiante* la proportion de l'écoulement visqueux et de l'écoulement moléculaire d'après le rapport des débits, mais ceci ne s'applique pas à chaud, à cause des irrégularités de l'écoulement moléculaire.

Le rapport des viscosités gaz-air varie avec la température. Il est :

$$\frac{\eta'_T}{\eta_{\text{AIR}}} = \frac{\eta'_0 (273 + C')}{\eta_0 (T + C')} \cdot \frac{(T + C)}{(273 + C)} = \frac{\eta'_0}{\eta_0} \cdot \frac{T (273 + C') + C (273 + C')}{T (273 + C) + C' (273 + C)}$$

En prenant le rapport des dérivées, on a la limite du rapport pour  $T$  tendant vers  $\infty$ , ce qui donne : limite pour  $\text{CO}_2=1,05$  et limite pour  $\text{H}_2=0,435$ . (Il est, en réalité, 0,98 à 1.400 pour  $\text{CO}_2$ ).

*Remarque IV.* — L'écoulement devient moléculaire quand le libre parcours moyen augmente et devient de l'ordre de grandeur des capillaires. On y arrive à froid en réduisant la pression (cas des pompes à vide Gaede, Langmuir, Holweck), mais le même effet

peut être produit par la température élevée. Sutherland a montré que :

$$l_T = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2 (1 + \frac{C}{T})} = \frac{T}{\sqrt{2} n \pi \sigma (T + C)} \quad (6)$$

$n$  = constante;  $\sigma$  = diamètre vrai des molécules.

Donc,  $l_T$  varie comme la fonction hyperbolique  $T : (T + C)$ .

Certains capillaires peuvent ainsi être à régime visqueux à froid et moléculaire à chaud. Ce cas est celui d'une partie de la matière, car la variation de  $l_T$  est assez faible et seuls sont touchés les capillaires de dimensions comprises entre  $l_0$  et  $l_T$  à un facteur près.

*Valeurs calculées de  $l_T$*

|                           | 0°    | 500°  | 1.100° |
|---------------------------|-------|-------|--------|
| Air. . . . .              | 8,45  | 10,03 | 11,00  |
| CO <sup>2</sup> . . . . . | 5,49  | 7,67  | 8,52   |
| H <sup>2</sup> . . . . .  | 15,80 | 18,00 | 18,80  |

La capillarométrie à froid se conserve ainsi sensiblement à chaud, sauf cas exceptionnel (capillaires homogènes calibrés tous entre  $ml_0$  et  $ml_T$ ).

L'expérience le confirme dans le cas de la cazerterie, qui a un écoulement visqueux à froid pouvant atteindre 50 à 60 % de l'écoulement total (les 50 à 40 % restants deviennent prépondérants à chaud).

TABLEAU IV (1)

|                                                   | AIR   | CO <sup>2</sup> | N <sup>2</sup> | O <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> | CO   |
|---------------------------------------------------|-------|-----------------|----------------|----------------|----------------|------|
| Coefficient de viscosité à 0°C. = 0,000 . . . . . | 1733  | 1388            | 1674           | 1926           | 0857           | 1625 |
| Constante C de Sutherland-Breitenbach . . . .     | 119°4 | 239°7           | 113°           | 138°           | 71°7           | »    |

(1) Unités C.G.S. = débit en cm<sup>3</sup> seconde, longueurs, rayons, surfaces en cm et cm<sup>2</sup>, pressions en baryes (1<sup>B</sup> = 1/981 cm. d'eau).

TABLEAU V

Valeurs aux températures élevées d'un écoulement  
visqueux supposé = 100  
à 0° C. (Loi de Poiseuille-Sutherland)

$$= \text{variation de } \frac{T+C}{T^{1,5}}$$

|             | AIR  | CO <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> |
|-------------|------|-----------------|----------------|
| 0° .....    | 100  | 100             | 100            |
| 17° .....   | 96   | 93,9            | 96,5           |
| 50° .....   | 88,4 | 85,3            | 89,7           |
| 100° .....  | 78,5 | 74,6            | 81             |
| 200° .....  | 66,2 | 60,8            | 69,8           |
| 300° .....  | 58   | 52,1            | 61,9           |
| 400° .....  | 52,2 | 46,0            | 56             |
| 500° .....  | 47,7 | 41,4            | 51,6           |
| 600° .....  | 44,2 | 37,9            | 48             |
| 700° .....  | 41,4 | 35              | 45,1           |
| 800° .....  | 39,0 | 32,7            | 42,7           |
| 900° .....  | 37,0 | 31              | 40,9           |
| 1000° ..... | 35,2 | 29,2            | 38,8           |
| 1200° ..... | 32,4 | 26,6            | 35,9           |
| 1400° ..... | 30,3 | 24,7            | 33,7           |

En multipliant tous ces nombres par  $\frac{273}{T}$ , on a la valeur du débit ramené à 0° C. et celui-ci, multiplié par la densité absolue à 0°, donne les masses de gaz qui traversent la paroi (tableau VI).

TABLEAU VI

Valeurs ramenées à 0° C. d'un écoulement visqueux supposé  
= 100 à 0° C.

|             | AIR  | CO <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> |
|-------------|------|-----------------|----------------|
| 0° .....    | 100  | 100             | 100            |
| 17° .....   | 81,8 | 88,4            | 90,7           |
| 50° .....   | 74,6 | 72              | 75,8           |
| 100° .....  | 57,4 | 54,5            | 59,2           |
| 200° .....  | 38,1 | 35              | 40,2           |
| 300° .....  | 27,6 | 24,9            | 29,5           |
| 400° .....  | 21,2 | 18,7            | 22,7           |
| 500° .....  | 16,9 | 14,6            | 18,2           |
| 600° .....  | 13,7 | 11,9            | 15,0           |
| 700° .....  | 11,6 | 9,8             | 12,6           |
| 800° .....  | 9,9  | 8,3             | 10,8           |
| 900° .....  | 8,6  | 7,2             | 9,5            |
| 1000° ..... | 7,5  | 6,2             | 8,3            |
| 1200° ..... | 6,0  | 4,9             | 6,6            |
| 1400° ..... | 5,0  | 4,0             | 5,5            |

Densité absolue C.G.S. (masse de 1 cm<sup>3</sup> de gaz à 0°C).

Air = 0,001293 CO<sup>2</sup> = 0,001969 H<sup>2</sup> = 0,000090 CO = 0,001250

Une matière à structure granulaire est donc très perméable à froid et très peu perméable à chaud.

C'est *approximativement* le cas de la caletterie, mais nous verrons que le fait que l'écoulement n'est pas 100 % visqueux à froid prend une importance capitale sur ses propriétés céramiques à chaud.

### III. — ÉCOULEMENT MOLÉCULAIRE. — DIFFUSION

Lorsque les diamètres capillaires de la matière sont faibles (texture fine), les mouvements moléculaires sont gênés, et les lois de l'écoulement sont totalement modifiées. Le phénomène se manifeste d'ailleurs avant que les capillaires aient atteint la dimension exacte du libre parcours moyen. Ainsi, une matière (dégourdi de pâte très alumineuse) ayant des capillaires de l'ordre de 0,22  $\mu$ . de diamètre, est totalement diffusive, bien que le libre parcours moyen des molécules d'oxygène et d'azote (air) soit de 0,0845  $\mu$ , soit 2,6 fois moins grand que le diamètre des capillaires. Mais à la gêne apportée à la circulation par les faibles diamètres s'ajoute peut-être un effet dû à la grande longueur relative et non rectiligne des capillaires par rapport à leur diamètre (2.545 diamètres par mm. d'épaisseur pour la matière citée) et à leurs formes irrégulières.

Un des caractères fondamentaux de ces écoulements est que les molécules des différents gaz agissent indépendamment les unes des autres, selon leurs propriétés individuelles. Le phénomène est donc sélectif; chaque gaz d'un mélange agit comme s'il était seul; la pression de chaque gaz est la pression partielle qu'il a dans ce mélange, la pression totale étant la somme des pressions partielles.

Ainsi, si l'on plonge dans l'hydrogène un récipient perméable à structure très fine et plein d'air, on constate que, bien que les pressions initiales de l'air et de l'hydrogène soient égales, l'hydrogène entre violemment dans le récipient au travers de ses parois perméables. Comme l'air n'en sort pas avec la même vitesse, il en résulte une *surpression* dans le récipient. Ceci n'arrête pas le mouvement de l'hydrogène de l'extérieur vers l'intérieur où la pression totale est cependant plus forte. Ce phénomène apparemment paradoxal est dû à ce que chaque gaz agit comme s'il était seul; à l'intérieur, la pression de l'hydrogène est nulle, tandis qu'à l'exté-

rieur, elle est de une atmosphère et inversement pour l'air. Chaque gaz circule ainsi dans le sens où il circulerait s'il était seul.

Il en résulte ce fait extrêmement important pour les cuissons céramiques que la simple variation de composition de l'atmosphère à l'extérieur des matières à structure fine et perméable, produit rapidement à l'intérieur de celles-ci des mouvements gazeux. Ceci n'aurait pas lieu avec la même intensité, dans le cas des matières à grosse structure.

#### LOI DE GRAHAM. — ESSAIS A FROID.

Quand on fait passer à froid un gaz au travers d'une paroi à texture fine, on constate que :

1° Le débit est proportionnel à la pression;

2° Le débit est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la densité absolue du gaz (masse de un cm<sup>3</sup> de gaz = densité par rapport à l'air multipliée par 1,293).

Il en résulte que les débits de deux gaz seront entre eux comme le rapport de l'inverse de la racine carrée de leur densité, qui est aussi celui de l'inverse de la racine carrée de leur poids moléculaire.

$$\frac{\text{Débit CO}^2}{\text{Débit Air}} = \sqrt{\frac{\text{Densité absolue Air}}{\text{Densité absolue CO}^2}} = \sqrt{\frac{1,293}{1,975}} = \sqrt{\frac{28,8}{44}} = 0,81$$

$$\frac{\text{Débit H}^2}{\text{Débit Air}} = \sqrt{\frac{28,8}{2}} = 3,79 \qquad \frac{\text{Débit SO}^2}{\text{Débit Air}} = \sqrt{\frac{28,8}{64}} = 0,67$$

Cette propriété a été vérifiée par tous les auteurs; elle est caractéristique de la structure dite « diffusante » et on peut constater, en examinant les courbes de la figure 2, qu'elle est parfaitement vérifiée. On trouve en effet, pour l'échantillon de matière étudiée (dégourdi de porcelaine) et pour une température de 17° :

#### Débits mesurés      Débits calculés

|                           |       |                     |
|---------------------------|-------|---------------------|
| Air . . . . .             | 20,8  | »                   |
| CO <sup>2</sup> . . . . . | 16,65 | 20,8 × 0,81 = 16,8  |
| H <sup>2</sup> . . . . .  | 78,75 | 20,8 × 3,79 = 78,83 |
| SO <sup>2</sup> . . . . . | 13,95 | 20,8 × 0,67 = 13,95 |

La loi de l'écoulement à froid (ou tout au moins vers 15°, nous

faisons maintenant cette restriction à la suite de nos essais), est donc, pour une paroi de matière fine à surfaces parallèles et planes :

$$Q_T = K (P_0 - P_1) \frac{1}{\sqrt{D_T}} \frac{S}{E} \quad (7)$$

$Q$ =débit à froid;  $K$ =coefficient de matière;  $P_0 - P_1$ =différence de pression du gaz *considéré* entre les deux faces de la paroi;  $D$ =Densité absolue du gaz;  $S$ =surface;  $E$ =épaisseur.

ESSAIS A CHAUD. — La matière que nous avons utilisée dans les essais à froid, suivant exactement la loi des racines carrées, peut être considérée comme à écoulement totalement moléculaire. C'est l'inverse exact du tube de Poiseuille employé pour étudier la transpiration.

L'échantillon d'essai est un cylindre en dégourdi de porcelaine de 74 mm. de long, 18 mm. 5 de diamètre extérieur et de 2 mm. d'épaisseur. La grande difficulté expérimentale réside dans la soudure entre cette matière poreuse et le tube nécessairement non poreux qui lui amène le gaz à étudier. Il faut que la soudure tienne à toute température sans se fendiller, et il faut aussi qu'elle ne se ramollisse pas trop aux températures un peu élevées, ce qui supprimerait l'étanchéité. Il faut enfin que sa température de cuisson ne soit pas telle que la matière à essayer ne soit pas elle-même surcuite au delà de l'état sous lequel on veut l'étudier.

Après de nombreux essais de matières et de formes de raccords, nous avons adopté le tube de platine, le fondant N de Sèvres, mêlé de dégourdi et un montage avec un anneau de serrage en dégourdi de porcelaine.

Le tube ainsi préparé était introduit dans un four-tube à atmosphère d'air pur, et ventilé. La température et les débits étaient mesurés comme précédemment.

Les résultats directs sont reportés sur la figure 2, où chaque expérience est représentée par un point. Ces points ont ensuite donné les courbes moyennes. En lisant ces courbes, on trouve pour les différents gaz, aux diverses températures, les résultats suivants :

TABLEAU VII

*Débit des divers gaz (mesurés à T°) au travers de la même paroi  
et pour la pression unité*

| t°              | AIR   | CO <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> | SO <sup>2</sup> (1) | GAZ D'ÉCLAIRAGE (2) |
|-----------------|-------|-----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 17° .....       | 20,8  | 16,65           | 78,75          | 13,65               | 42,25               |
| 100° .....      | 20,1  | 16,1            | 76,60          | 19,75               | 37,0                |
| 200° .....      | 18,9  | 15,0            | 67,75          | 18,25               | 35,2                |
| 300° .....      | 19,35 | 15,3            | 59,25          | 21,60               | 36,6                |
| 400° .....      | 21,2  | 17,1            | 61,80          | 23,90               | 38,8                |
| 500° .....      | 22,6  | 18,85           | 67,50          | »                   | 39,9                |
| 600° .....      | 23,6  | 19,9            | »              | »                   | »                   |
| 700° .....      | 24,5  | 20,75           | »              | »                   | »                   |
| minima .....    | 18,5  | 14,9            | 57,9           | 18,1                | 34,75               |
| temp. du minima | 250°  | 240°            | 340°           | 190°                | 250°                |

(1) N.B. SO<sup>2</sup> présente un *maximum* égal 21,5 à 145° — débit à 0° = 11,82.  
(2) Densité absolue = 0,313 (calculée d'après le débit à 17°).

*Composition du gaz d'éclairage essayé :*

|                            |      |
|----------------------------|------|
| Hydrogène. ....            | 45   |
| Méthane. ....              | 23   |
| Oxyde de carbone. ....     | 12   |
| Carbures non saturés. .... | 2,8  |
| Anhydride carbonique. .... | 3    |
| Oxygène. ....              | 1    |
| Azote. ....                | 13,2 |

---

100,0

*Première constatation expérimentale.* — Toutes les courbes présentent un minimum, même quand il y a un mélange de gaz, et qui n'est pas prévu par la loi de Graham, tout au moins dans sa forme simple (N° 7). Il varie en position avec les différents gaz et les diverses matières sans loi apparente simple.

*Deuxième constatation expérimentale.* — Le rapport des densités absolues de deux gaz est constant avec la température (sauf en cas de dissociation ou de combinaison), car :

$$\frac{D_T}{D'_T} = \frac{D_0}{D'_0} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{T}{273} = \frac{D_0}{D'_0}$$

Les rapports des débits devraient être constants, ce que l'expérience ne vérifie pas. (Voir Tableau VIII.)

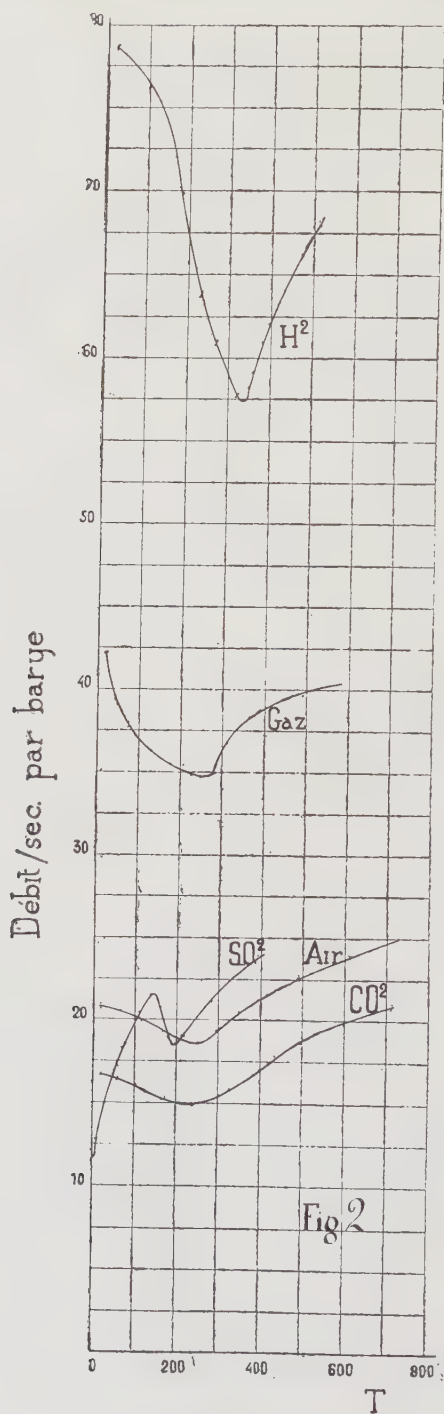


Fig. 2

TABLEAU VIII

*Rapport des débits mesurés aux diverses températures, avec divers gaz, au travers d'une même paroi*

|               | $\frac{\text{CO}^2}{\text{AIR}}$ | $\frac{\text{H}^2}{\text{AIR}}$ | $\frac{\text{SO}^2 (1)}{\text{AIR}}$ | $\frac{\text{GAZ D'ÉCLAIRAGE}}{\text{AIR}}$ |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| Théorie ..... | 0,81                             | 3,79                            | 0,67                                 | »                                           |
| 17° .....     | 0,80                             | 3,79                            | 0,65                                 | 2,03                                        |
| 100° .....    | 0,80                             | 3,82                            | 0,98                                 | 1,84                                        |
| 145° .....    | «                                | »                               | 1,10                                 | »                                           |
| 190° .....    | »                                | »                               | 0,95                                 | »                                           |
| 200° .....    | 0,79                             | 3,55                            | 0,96                                 | 1,86                                        |
| 300° .....    | 0,79                             | 3,07                            | 1,11                                 | 1,89                                        |
| 400° .....    | 0,80                             | 2,92                            | 1,13                                 | 1,83                                        |
| 500° .....    | 0,83                             | 2,98                            | »                                    | 1,77                                        |
| 600° .....    | 0,84                             | »                               | »                                    | »                                           |
| 700° .....    | 0,84                             | »                               | »                                    | »                                           |

(1) N. B. 145° = maximum de débit; 190° = minimum de débit.

Sauf pour  $\text{CO}^2$ , où la concordance est apparemment bonne, la discordance est complète pour les autres gaz.

Elle est due à la présence des minima et à leur position variable dans l'échelle des températures. L'air et  $\text{CO}^2$  concordent assez bien dans cet essai, car leurs minima concordent sensiblement, mais, pour une autre matière (pâte plus argileuse), on note un décalage des minima de 70°, qui entraîne une forte variation du rapport des débits :

TABLEAU IX (voir courbe fig. 3)

| TEMPÉRATURES       | DÉBIT AIR | DÉBIT $\text{CO}^2$ | $\frac{\text{CO}^2}{\text{AIR}}$ |
|--------------------|-----------|---------------------|----------------------------------|
| 17° .....          | 50,9      | 41,8                | 0,821                            |
| 50° .....          | 50,8      | 41,5                | 0,816                            |
| 100° .....         | 50,6      | 40,9                | 0,809                            |
| 150° .....         | 50,1      | 40,3                | 0,801                            |
| 200° .....         | 49,5      | 39,2                | 0,792                            |
| 256° .....         | 47,9      | 37,8                | 0,788                            |
| 300° .....         | 46,2      | 37,5                | 0,810                            |
| 350° .....         | 45,4      | 38,3                | 0,843                            |
| 400° .....         | 45,7      | 40,3                | 0,882                            |
| 500° .....         | 49,7      | 43,2                | 0,872                            |
| 600° .....         | 51,7      | 45,1                | 0,873                            |
| 700° .....         | 52,7      | 46,8                | 0,885                            |
| 800° .....         | 53,8      | 48,3                | 0,897                            |
| 900° .....         | 54,9      | 49,4                | 0,897                            |
| 1000° .....        | 56,2      | 50,4                | 0,895                            |
| 1100° .....        | 57,6      | 51,4                | 0,892                            |
| 1200° .....        | 58,9      | 52,2                | 0,886                            |
| minima .....       | 45,4      | 37,5                | 0,826                            |
| températures ..... | 360°      | 290°                |                                  |

*Troisième constatation expérimentale.* — Le débit augmente beaucoup moins vite que  $\sqrt{T}$ ; la cause est toujours la présence des minima.

*Quatrième constatation expérimentale.* — Le débit est propor-

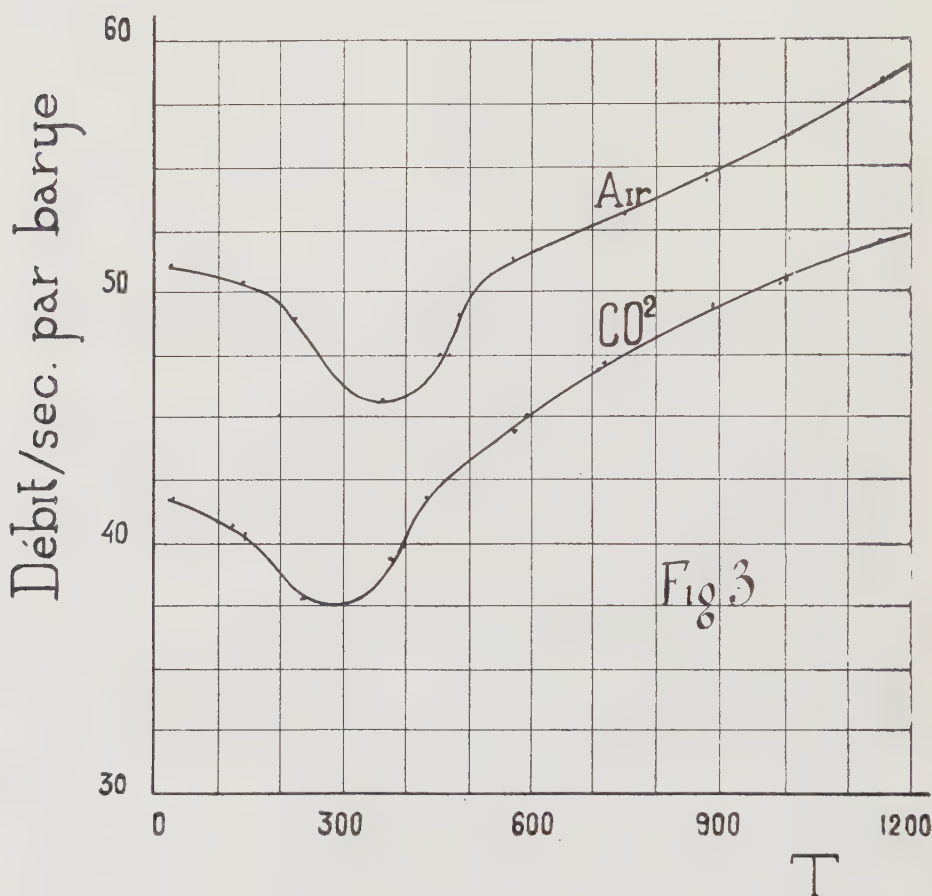


Fig. 3

tionnel à la pression, tout au moins à celles où on a opéré (1.150 à 18.000 baryes, soit 1,4 cm. à 17 cm. 5 d'eau).

Le plus souvent, nous faisons à chaque température deux mesures à des pressions double et simple, et chaque fois qu'il n'y a

pas en concordance, nous avons découvert une fuite minime, en général une fissure dans l'émail de jonction des tubes chauffés (qu'on recuisait pour les ressouder). La fente suit, en effet, les lois de l'effusion ( $Q = \sqrt{\frac{h}{D}}$ ) et ce moyen de détection s'est révélé très sensible.

## RECHERCHES DE LA LOI EXACTE. ESSAI DE THÉORIE. — ADSORPTION.

Le phénomène étudié étant conditionné par la gêne plus ou moins grande qu'éprouvent les molécules de gaz à circuler dans les capillaires, nous avons pensé qu'il est comparable au phénomène analogue et connu : *l'écoulement des gaz très raréfiés dans les tubes*. Le libre parcours moyen dans un gaz raréfié peut passer de un dix-millième de millimètre à la pression ordinaire à plusieurs centimètres à pression réduite. Il devient alors de l'ordre de grandeur des dimensions des tubes, exactement comme dans le cas du capillaire de la paroi perméable. Il y a cependant une différence d'échelle, mais le principe subsiste: avec un tube de 1 centimètre de diamètre, par exemple, il faut descendre à une pression extrêmement faible pour que le libre parcours moyen atteigne le centimètre, alors que dans les matières céramiques perméables, les « tubes » sont infiniment plus petits (un dix-millième de centimètre par exemple) et, *dès la pression ordinaire*, on se trouve dans le même cas que le gros tube débitant sous pression réduite. L'analogie des deux phénomènes ne peut que s'accroître avec l'élévation de température, puisque celle-ci augmente la valeur du libre parcours moyen.

Il en résulte que la loi de l'écoulement moléculaire est la loi limite des écoulements visqueux (régime Poiseuille) quand la température est suffisamment élevée.

Dans ce type d'écoulement, tout se passe à l'inverse de l'écoulement visqueux : les molécules de gaz n'adhèrent plus à la paroi, mais glissent sur elle, ce qui donne un débit supérieur à celui de la loi de Poiseuille, puisque la couche visqueuse à vitesse variable n'existe plus. Le coefficient de viscosité n'a plus de signification, la cause qui lui donne naissance ayant disparu.

En 1909, Knudsen avait remarqué que lorsque la pression

diminue, on observe un *minimum de débit* pour une pression déterminée, et ensuite, quand la pression diminue, le débit devient constant et indépendant de la pression quand le libre parcours augmente, aux pressions très faibles (peut-être loi limite aux températures très élevées).

Reprenant ses premiers essais, confirmés par Gaede, Knudsen a établi mathématiquement et vérifié une loi de l'écoulement moléculaire limite qui est :

$$G = \frac{8}{3} \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{M}{R T} (p_1 - p_2) \quad (9)$$

$G$  = débit en masse;  $r$  et  $l$  = rayon et longueur du tube;  
 $M$  = poids moléculaire du gaz;  $T$  = température absolue;  
 $p_1 - p_2$  = différence de pression aux deux extrémités du tube;  
 $R$  = constante des gaz ( $8,31 \times 10^7$  C.G.S.).

Dans le cas de la paroi perméable céramique, on ne connaît pas chaque  $r$  mais  $\Sigma r^3$  (somme des cubes des rayons),  $l$  est l'épaisseur.

Si nous divisons le débit en masse  $G$  par la densité  $D_T$  à  $T^\circ$ , nous aurons le débit en volume à  $T^\circ$ . En prenant les unités C.G.S. (molécule-gramme,  $\text{cm}^3$ , barye, température absolue) :

$$D_T = D_0 \frac{273}{T} = \frac{M}{22400} \frac{273}{T}$$

et la formule (9) devient :

$$Q_T = \frac{G}{D_T} = \frac{8 \times 22400 \times \sqrt{\pi}}{3 \times 273 \times \sqrt{2} R} (p_1 - p_2) \frac{1}{l} r^3 \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M}}$$

$$Q_T = 301 \times 10^{-4} (p_1 - p_2) \frac{1}{l} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{M}} \Sigma r^3 \quad (10)$$

Appelons  $r_m$  le rayon cubique moyen tel que son cube soit la moyenne des cubes des rayons  $r_1, r_2, r_3, r_n$  des capillaires de la matière. S'il y a un nombre  $n$  de capillaires par unité de surface, on a :

$$r_1^3 + r_2^3 + r_3^3 \dots r_n^3 = n r_m^3$$

On a par conséquent :

$$\Sigma r^3 = n r_m^3 = \text{coeff. de perméabilité de la matière.}$$

Les nombres  $n$  et  $r_m$  ne sont pas mesurables directement, mais le nombre  $n$  est nécessairement une constante de la matière, tant

qu'il n'y a pas modification du nombre des capillaires par vitrification ou obturation.

La fixité de  $r_m$  est plus compliquée. La formule (10) indique que pour un gaz et une matière donnés le débit devrait être fonction de  $\sqrt{T}$ . L'expérience montre que les résultats sont contraires puisqu'il y a des maxima et des minima de débit et, comme il faut bien admettre que les rayons *vrais* des capillaires ne varient pas plus que leur nombre, tant que la matière ne se modifie pas elle-même (vitrification), on en conclut que le rayon *effectif*, efficace au point de vue du débit, subit des modifications avec la température.

On est donc amené à penser qu'un autre phénomène se superpose, et qui paraît être l'*adsorption*. On sait que celle-ci consiste en une fixation superficielle de matière par une autre matière, et on sait, d'autre part, qu'elle varie avec la température.

Tout se passe donc comme si le rayon moyen vrai  $r_m$  était diminué par l'épaisseur d'une couche de molécules disposées le long des parois du capillaire, et comme si l'écoulement ne se faisait plus que par un capillaire de rayon efficace  $r_e$  au lieu de  $r_m$ .

Pour calculer  $r_e$  en fonction de  $r_m$ , considérons une longueur de capillaire égale à  $r_m$ . Il s'est déposé des molécules de gaz dont le volume géométrique total d'encombrement (nous ne pouvons pas parler de volume de gaz, car nous ignorons sous quelle forme physique sont condensées les molécules sur les surfaces internes des capillaires).

$$\begin{aligned} V &= \pi r_m^3 - \pi r_e^3 - \pi r_e^2 (r_m - r_e) \\ &= \pi r_m^3 \left( 1 - \frac{r_e^2}{r_m^2} \right) \end{aligned}$$

Le volume géométrique  $\omega$  « adsorbé » par unité de volume de capillaire est :

$$\omega = \frac{\pi r_m^3}{\pi r_m^3} \left( 1 - \frac{r_e^2}{r_m^2} \right) = 1 - \frac{r_e^2}{r_m^2}$$

d'où .

$$r_e = r_m \sqrt{1 - \omega}$$

la formule (10) appliquée à une paroi de surface S devient :

$$Q_T = 301 \times 10^{-4} (p_1 - p_2) \frac{S}{l} n r_m^3 (1 - \omega)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (11)$$

et, en posant  $A = 301 n r_m^3 \times 10^{-4}$ , A devient le coefficient de per-

méabilité moléculaire, constante de matière, et on obtient la formule :

$$Q_T = A (p_1 - p_2) \frac{S}{l} (1 - \omega)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (12)$$

Cette formule semble expliquer les phénomènes observés puisque  $\omega$  peut varier avec le gaz, avec la température, et avec la matière et que la forme en N des courbes est celle du 3<sup>e</sup> degré.

Appliquons-la aux résultats obtenus tableau VII. Les débits étant mesurés avec la même paroi sous la pression unité, on a, en appelant B une constante d'expérience :

$$Q_T = B (1 - \omega)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{T} \quad (13)$$

Les constantes B des différents gaz, pour une même paroi, sont entre elles comme les inverses de  $\sqrt{M}$ . Donc :

$$B (\text{CO}_2) = 0,81 B (\text{Air})$$

$$B (\text{H}_2) = 3,79 B (\text{Air})$$

$$B (\text{SO}_2) = 0,66 B (\text{Air})$$

On peut ainsi calculer les valeurs de  $(1 - \omega)^{-\frac{3}{2}}$  et de  $\omega$ .

Pour l'air à 17° on aura :

$$Q_{17} = 20,8 = B (1 - \omega)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{290} = 17 B (1 - \omega)^{-\frac{3}{2}}$$

$$(1 - \omega)^{-\frac{3}{2}} = \frac{20,8}{17 B} = \frac{1,22}{B}$$

$$1 - \omega = \left( \frac{1,22}{B} \right)^{\frac{2}{3}} = 1,135 B^{-\frac{2}{3}}$$

$$\omega_{17} = \frac{B^{\frac{2}{3}} - 1,135}{B^{\frac{2}{3}}}$$

De même à 100° on aura :

$$Q_{100} = 20,1 = B (1 - \omega_{100})^{-\frac{3}{2}} \sqrt{373}; \quad \omega_{100} = \frac{B^{\frac{2}{3}} - 1,026}{B^{\frac{2}{3}}}$$

Pour comparer tous les  $\omega$  trouvés, prenons celui de l'air à 17° comme unité. On aura :

$$\frac{\omega_{100}}{\omega_{17}} = \frac{B^{\frac{2}{3}} - 1,026}{B^{\frac{2}{3}} - 1,135}$$

Puisqu'il ne s'agit que de mesures comparatives, posons

$\omega_{17} = 1$ , c'est-à-dire  $B^{\frac{2}{3}} = 2,135$ , ce qui revient au fond à changer d'unités. On a ainsi :

$$\omega_{100} = 2,135 - 1,026 = 1,109.$$

Le même calcul répété pour les divers gaz aux différentes températures, donne, d'après les nombres du tableau VII, les résultats suivants :

TABLEAU X

*Valeurs relatives de  $\omega$  comparées à celle de l'air à 17° prise pour unité et pour une même paroi.*

| Gaz .....             | 17°   | 100°  | 200°  | 300°  | 400°  | 500°  | 600°  | 700°  |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Air .....             | 1,000 | 1,109 | 1,227 | 1,263 | 1,255 | 1,263 | 1,265 | 1,280 |
| CO <sup>2</sup> ..... | 1,000 | 1,109 | 1,232 | 1,263 | 1,255 | 1,245 | 1,245 | 1,245 |
| H <sup>2</sup> .....  | 1,000 | 1,104 | 1,260 | 1,380 | 1,400 | 1,396 | »     | »     |

Les essais avec l'anhydride sulfureux sont intéressants. Le gaz bout à —10°5 et on peut le suivre depuis l'état de vapeur jusqu'à celui de gaz de plus en plus parfait.

TABLEAU XI

*Valeurs relatives de  $\omega$  pour SO<sup>2</sup>, celle de l'air à 17° étant prise pour unité dans la même paroi qu'au tableau X.*

| t        | = | 0°    | 17°   | 50°   | 100°  | 145°          | 150°  | 190°          | 200°  | 250°  | 300°  | 400°  |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $\omega$ | = | 1,130 | 1,000 | 0,880 | 0,800 | 0,775<br>max. | 0,790 | 0,965<br>min. | 0,960 | 0,935 | 0,900 | 0,900 |

Ceci donne vraisemblablement l'image de ce qui se passe pour les gaz en général. Nous ne les avons étudiés dans ce mémoire que

dans la région précédant peu leur minimum et dans la région qui le suit en températures élevées. C'est comme si nous n'avions étudié l'anhydride sulfureux qu'à partir de  $150^{\circ}$ . On a retrouvé ainsi le même phénomène que pour l'air, l'hydrogène et l'anhydride carbonique:  $\omega$  croît rapidement avec  $T$ , puis se stabilise à une limite, une fois le minimum de débit franchi. Avant le maximum de débit,  $\omega$  augmente avec la diminution de  $T$ . L'encombrement des capillaires par les molécules de gaz est d'autant plus grand que la matière est plus froide, ce qui confirme ce qu'on observe sur le charbon de bois poreux qui absorbe intensément les gaz à la température d'ébullition de l'air liquide ( $-180^{\circ}$  environ).

En opérant à des températures très froides (entre  $-180^{\circ}$  et  $0^{\circ}$ , par exemple), on trouverait peut-être un maximum de débit pour l'air, l'anhydride carbonique, l'hydrogène, etc..., puis une diminution comme pour  $\text{SO}_2$ . Une expérience cruciale curieuse et qui n'est pas contraire à ces vues, est la suivante : dans un réservoir en « pyrex », on a placé 70 grammes de dégourdi de porcelaine sec (la même que celle de la figure 3). On a fermé le réservoir à la lampe, puis scellé dessus un tube long et fin. Le réservoir et son contenu ont été chauffés progressivement. Soit  $V$  le volume exact de gaz renfermé dans le réservoir. Quand on le chauffe, il se dilate et devient  $V_T = V \frac{T}{T_0}$ . Il sort du réservoir un volume de gaz :

$$v_T = V_T - V = V \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right), \text{ qui devient à } T_0 : \\ v_0 = V \frac{T_0}{T} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) = V \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (14)$$

En mesurant le gaz dégagé du réservoir, on constate qu'il ne suit pas la courbe hyperbolique régulière (14), mais que, vers  $300^{\circ}$ , il y a une brusque ondulation et un décalage constant. Il est logique d'admettre que cette anomalie est due à un mouvement de gaz — condensation ou libération — qui ne peut évidemment se produire sans variation de ce que nous avons appelé  $\omega$  — encombrement moléculaire ou adsorption — évidemment lui-même fonction de  $T$ .

Cette question est ici ébauchée et mériterait d'être reprise, car ces phénomènes de fixation gazeuse sont à la base, non seulement des phénomènes d'écoulement, mais vraisemblablement des réactions chimiques aux températures élevées.

Les résultats expérimentaux de cet essai sont les suivants :

Volume du réservoir vide: 100 cm<sup>3</sup>; volume *réel* de la matière (dégourdi de porcelaine dure) déduit de sa densité réelle (mesurée au densimètre Le Châtelier et avec du tétrachlorure de carbone = 2,60), soit :

$$v_r = \frac{70 \text{ gr}}{2,60} = 26 \text{ cm}^3 9$$

Le volume réel de l'air soumis à la dilatation est :

$$V = 100 - 26,9 = 73 \text{ cm}^3 1, \text{ mesurés à } 17^\circ$$

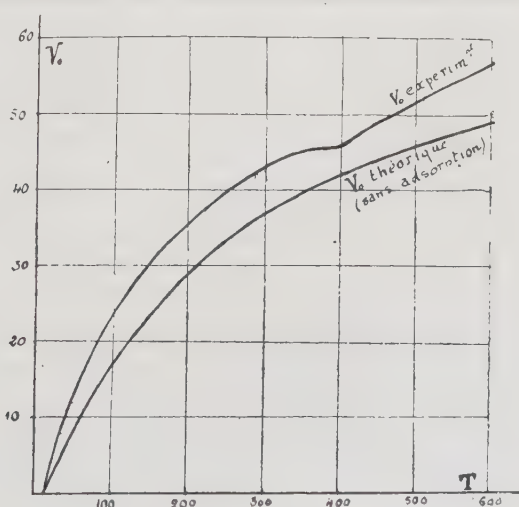
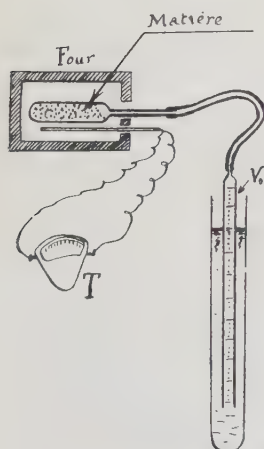
La courbe théorique de la dilatation, selon la formule n° 14, est :

$$V_0 = 73,1 \left( 1 - \frac{17 + 273}{T + 273} \right)$$

Le tableau suivant montre que les résultats expérimentaux s'écartent sensiblement de cette loi. (Voir figure 3 bis.)

Tableau des  $V_0$  théoriques et expérimentaux.

| Tempé-<br>ratures ...      | 15° | 35° | 49° | 81°  | 115° | 168° | 217° | 259° | 287° | 351° | 383° | 436° | 509° | 602° |
|----------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V_0$ théori-<br>ques .... | 0   | 4,8 | 7,9 | 13,7 | 19   | 25,5 | 30,3 | 33,7 | 35,6 | 39,5 | 41,2 | 43,5 | 46,1 | 49,2 |
| $V_0$ expéri-<br>mentaux.  | 0   | 8   | 12  | 20   | 25   | 32   | 36,3 | 40,5 | 42   | 45   | 46   | 49   | 52   | 57   |
| Différence.                | 0   | 3,2 | 4,1 | 6,3  | 6    | 6,5  | 6    | 6,8  | 6,4  | 5,5  | 4,8  | 5,5  | 5,9  | 7,8  |



Dilatation de l'Air Sec en présence d'une Matière à Structure très fine  
Fig. 3 bis

## APPLICATION A L'ÉTUDE D'UNE CAZETTE

Une cazette sphérique de 2 cm. d'épaisseur et de 7 cm. de diamètre extérieur a été étudiée avec l'air jusqu'à 1.000° environ. La composition de la terre était :

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Argile de Provins .....    | 40 |
| Ciment tamis 10- 20 .....  | 30 |
| Ciment tamis 120-200 ..... | 30 |

Le ciment était formé de la même argile de Provins et calciné à 1.400°.

En comparant, à *froid*, les débits d'air et de CO<sup>2</sup> et en appelant Q<sub>v</sub> le débit visqueux et Q<sub>m</sub> le débit moléculaire, on sait que l'on a :

$$Q_v (\text{CO}_2) = 1,24 Q_v (\text{Air}) \text{ et } Q_m (\text{CO}_2) = 0,8 Q_m (\text{Air}).$$

Dans le cas présent, l'expérience a donné pour l'air un débit total Q<sub>T</sub> = 36,4 et pour le CO<sup>2</sup> : Q<sub>T</sub> = 37,5.

On a donc :

$$\begin{aligned} 36,4 &= Q_v + Q_m \\ 37,5 &= 1,24 Q_v + 0,8 Q_m \end{aligned}$$

On en tire :

$$\begin{array}{rcl} Q_v & = & 18,9 \\ Q_m & = & 17,5 \\ \hline & & 36,4 \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} Q_v \% & = & 51,9 \\ Q_m \% & = & 48,1 \\ \hline & & 100,0 \end{array}$$

En supposant que la répartition des types de débits entre les capillaires de la matière reste fixe avec la température, les valeurs des débits visqueux aux diverses températures seront proportionnelles aux nombres du tableau V. S'il y a passage d'une partie des capillaires à l'écoulement moléculaire, ces valeurs de Q<sub>v</sub> seront des maxima.

En retranchant les Q<sub>v</sub> calculés aux Q<sub>T</sub> mesurés, on aura les Q<sub>m</sub>. On a ainsi le tableau XII.

TABLEAU XII

*Etude d'une cazette (air)*

| t           | $Q_T$ mesurés | $Q_T$ % | $Q_V$ % | $Q_M$ % | $\frac{Q_M}{Q_T}$ |
|-------------|---------------|---------|---------|---------|-------------------|
| 17° .....   | 36,4          | 100     | 51,9    | 48,1    | 48,1              |
| 50° .....   | 32,5          | 89,2    | 47,8    | 41,4    | 46,4              |
| 100° .....  | 27,4          | 75,2    | 42,4    | 32,8    | 43,5              |
| 200° .....  | 23,1          | 63,4    | 35,8    | 27,6    | 43,5              |
| 300° .....  | 21,0          | 57,7    | 31,3    | 26,4    | 45,7              |
| 400° .....  | 19,9          | 54,7    | 28,2    | 26,5    | 48,4              |
| 500° .....  | 19,3          | 53      | 25,8    | 27,2    | 51,3              |
| 600° .....  | 18,9          | 51,9    | 23,9    | 28,0    | 54                |
| 700° .....  | 18,6          | 51,1    | 22,4    | 28,7    | 56                |
| 800° .....  | 18,2          | 50,1    | 21,1    | 29,0    | 57,6              |
| 900° .....  | 17,9          | 49,4    | 20,0    | 29,4    | 59,3              |
| 1000° ..... | 17,7          | 48,7    | 19,0    | 29,7    | 60,7              |

Ces nombres montrent que la partie capillaire fine de la cazette fonctionne comme dans le cas « pur » étudié précédemment.  $Q_V$  décroît rapidement vers un minimum situé aux environs de 300°, puis il remonte ensuite.

Il faut remarquer que les valeurs de  $Q_V$  sont des maxima et si, *comme il est probable*, une fraction de la matière passe du régime visqueux au régime moléculaire, cela augmente la valeur de  $Q_M$  aux dépens de  $Q_V$  et on peut dire qu'à 1.000°, par exemple, le rapport de  $Q_M$  à  $Q_T$  est *au moins* égal à 60,7. Cette proportion ne peut qu'augmenter avec t, puisque, de toute façon,  $Q_V$  tend à se stabiliser à chaud vers le tiers de sa valeur à froid (voir tableau V) et que  $Q_M$  tend à augmenter.

*L'écoulement moléculaire — de caractère sélectif — est donc le type d'échange gazeux vers lequel tend une paroi réfractaire à haute température et la présente méthode permet d'en chiffrer une limite minimum.*

Au point de vue expérimental, il faut noter les points suivants :

1° Une cazette change de texture quand elle est recuite à une température supérieure à celle de la cuisson précédente. Si l'on fait deux séries d'expériences que l'on veuille comparer, il sera bon de ne pas dépasser, ni même atteindre, dans la deuxième série, la température maxima de la première.

2° Les mesures sont meilleures et plus sûres en opérant avec des températures décroissantes et en *terminant* par la température ambiante.

3° C'est à ce moment qu'on doit faire la mesure avec  $\text{CO}_2$  par exemple — pour discrétiner  $Q_v$  et  $Q_m$ .

4° La confection de la cazette d'essai, sa jonction au tube étanche, sans fuite ni tressaillure, est extrêmement délicate à réaliser et à maintenir et il est bon de faire deux mesures à des pressions différentes et même température, de temps à autre, pour voir s'il n'y a pas de fuite (effusion).

5° Maintenir longtemps avant la mesure un débit constant pour « laver » à fond les capillaires.

Il est curieux de constater avec quelle force s'accrochent les molécules de gaz dans les capillaires moléculaires. Par exemple, quand on a opéré avec  $\text{CO}_2$ , on voit que le débit qu'on obtient ensuite avec l'air augmente lentement vers la limite qu'il doit avoir. Avec  $\text{SO}_2$ , nous avons dû « laver » les tubes (2 millimètres d'épaisseur seulement) pendant plus d'une heure. On arrive aussi à un bon résultat en chauffant le tube ou la cazette tout en faisant débiter le gaz nouveau.

---

## ROLE DE LA STRUCTURE DE LA CAZETTERIE ET DES PATES DANS LES CUISSONS

Une cazette est un espace entouré d'une paroi épaisse. Cette paroi présente des orifices de trois ordres : 1° orifices gros (fentes, joints, trous, etc.); 2° capillaires relativement gros par rapport au libre parcours moyen des molécules des différents gaz; 3° capillaires fins à écoulement moléculaire.

Si la cazette ne contenait que les deux premiers types d'orifices, les échanges gazeux se feraient au travers de la paroi par la simple diffusion mutuelle des gaz comme dans l'expérience classique où l'on fait communiquer par un tube deux récipients contenant deux gaz différents. Au bout d'un certain temps et sans variation de pression, le mélange est accompli par diffusion mutuelle des deux gaz. Les mouvements de convection aident ces échanges.

Quand la paroi contient des capillaires fins à écoulement moléculaire le mécanisme des échanges gazeux est changé. La présence d'une telle paroi entre deux gaz différents crée au bout d'un temps variable une différence de pression due à la sélectivité de l'écoulement moléculaire (voir III).

S'il y a dépression dans la cazette, les gaz extérieurs — c'est-à-dire ceux du four — vont rentrer rapidement, sans sélection, par les trous, fentes et gros capillaires, en suivant les lois de l'effusion et de la transpiration.

L'expérience se réalise facilement en remplissant de fumée une petite cazette; quand on la plonge ensuite dans un gaz plus léger que l'air, on voit la fumée sortir par les trous. Le cas inverse donne des effets inverses.

Les capillaires fins semblent ainsi fonctionner comme des ventilateurs aspirants ou soufflants déclenchés par la variation de composition des atmosphères pour activer les échanges gazeux soit par eux-mêmes, soit par les divers conduits reliant l'intérieur à l'extérieur.

La *structure* d'une cazetterie est en rapport direct avec son emploi.

Si l'on cherche un matériel transmettant peu les variations de composition de gaz à chaud, on prendra une structure à écoulement visqueux, donc plutôt gros. Il faudra cependant que la matière ait

peu ou pas de structure moléculaire, sinon, on obtiendrait finalement l'effet inverse.

Une paroi à structure très fine serait sélective et semblerait favoriser les échanges, mais comme ce type de paroi est très résistant au passage du gaz, l'épaisseur empêcherait un débit important.

Une paroi très active serait constituée par un mélange de structure grosse et de structure fine.

Il y a, par conséquent, toujours intérêt à surveiller de près la composition qualitative, pondérale et granulométrique de la pâte à cazette, puisque cela conditionne sa structure.

Il faut reconnaître que les mesures directes de perméabilité à chaud sont très délicates à réaliser. Il est cependant possible à chacun de conduire une série d'essais empiriques, mais méthodiques, en se guidant sur les idées générales exposées ci-dessus. Ces essais consisteront par exemple en dosages progressifs d'argile et de ciment *classé* et en observations minutieuses et *chiffrées* des résultats bons ou mauvais obtenus sur plusieurs pièces et dans plusieurs fournées.

Les pâtes fines, faïences, porcelaines, grès, etc..., ont une structure capillaire moléculaire et toutes les variations gazeuses de surface se propagent rapidement à l'intérieur. Ce phénomène se recoupe avec celui que nous avons observé sur l'action des gaz réducteurs ou carburants : une masse de quartz broyé et un fragment de dégourdi étant soumis ensemble à un courant de méthane à 900°. le sable quartzeux (texture grosse) se recouvre de suie, mais reste blanc à l'intérieur, tandis que le dégourdi (texture moléculaire) est uniformément imprégné de carbone. Le phénomène est intensifié si l'on prend une argile pure (structure plus fine que le dégourdi) ou mieux encore une halloysite (structure colloïdale). Il y a aussi sans doute un effet d'adsorption, mais ces phénomènes sont connexes. (Voir III.)

---

## ANNEXE

## TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Le dispositif employé pour les mesures de débit est basé sur le principe suivant, réalisé dans les appareils schématisés fig. 4 :

Un palier de température bien stable étant obtenu, faire débiter longuement le gaz étudié, et l'équilibre général étant réalisé, mesurer une fraction de ce débit sans rien y modifier.

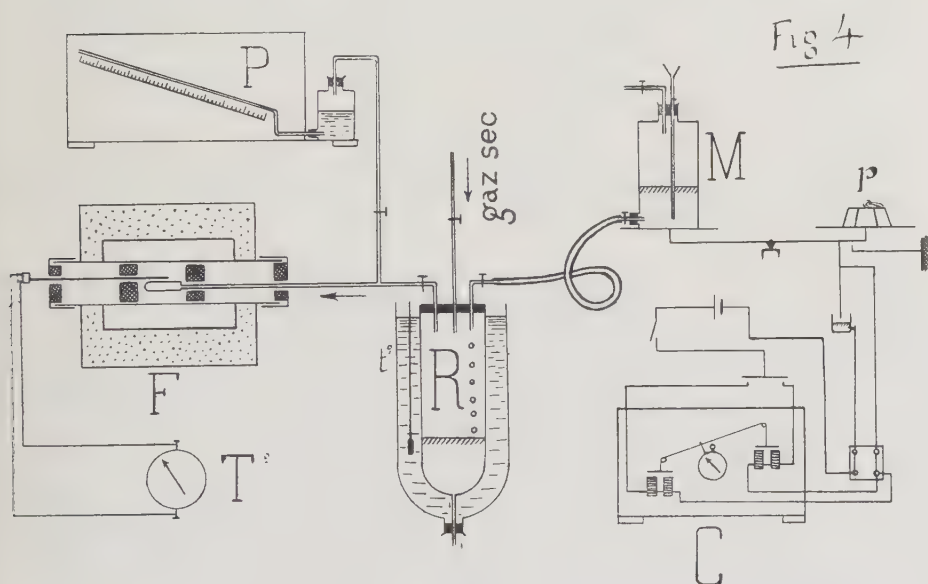


Fig. 4

Les pressions étaient mesurées au manomètre P, les températures au moyen d'un couple et d'un galvanomètre (précautions habituelles de soudure froide, compensation, etc...). La mesure des débits était faite ainsi: un récipient R, entouré d'un thermostat à température  $t^\circ$  était rempli de gaz sec. Un vase de Mariotte, M, contenant du mercure sec, se déversait lentement, sous pression constante dans le réservoir R. Le volume de gaz chassé de R était égal au volume de mercure entré, dont il suffisait de connaître le poids. Celui-ci

était obtenu, en même temps que la durée de l'écoulement, par le dispositif chronométrique automatique et électrique représenté sur le schéma. Le mercure s'écoulant, il arrivait un moment où les poids  $p$  étaient trop lourds; le plateau de droite s'abaissait et fermait un courant qui mettait en route le chronomètre. On enlevait alors un poids connu; quand ce poids de mercure était écoulé, le plateau de droite se baissait de nouveau et il arrêtait le chronomètre.

Le volume de gaz débité était  $p/13,55$  (densité du mercure = 13,55); sa pression était  $P +$  pression atmosphérique  $H$  au moment de l'expérience; la température d'écoulement étant  $T$  (absolue) et la température du thermostat  $t$  (absolue). Le volume de gaz calculé à  $T^\circ$  sous la pression 76 cm. de mercure était donné par la formule :

$$V_T = \frac{P}{13,55} \frac{T}{t} \frac{H}{76}$$

En divisant  $V_T$  par la durée de l'écoulement et par  $P$ , on avait le débit par seconde et par unité de pression.

### Forme de l'échantillon

#### 1° PAROIS A FACES PLANES ET PARALLÈLES.

Soient :  $H_1$  et  $H_2$  les pressions sur les deux faces;  $S$  la surface;  $E$  l'épaisseur;  $Q$  le débit; on a, d'une façon générale :

$$Q = f(T) (H_1 - H_2) \frac{S}{E} \quad (1)$$

Considérons une tranche de paroi d'épaisseur  $d$  e, située à une distance  $e$  de la face  $H_1$ , on a :

$$Q = - f(T) S \frac{dH}{de}$$

$$dH = \frac{Q}{S f(T)} de \quad \text{d'où } H = C^{te} - \frac{Q}{S f(T)} e$$

$$\text{Si } e = 0, \quad H = H_1 = C^{te} \quad \text{Si } e = E, \quad H = H_2$$

$$\text{d'où } H = H_1 - (H_1 - H_2) \frac{e}{E} \quad (2)$$

La formule (1) donne la loi du débit et la formule (2) le gradient des pressions.

2° PAROIS CYLINDRIQUES, FERMÉES AUX EXTRÉMITÉS PAR UNE FACE PLANE IMPERMÉABLE.

$R_1$  et  $R_2$  = rayons internes et externes du cylindre;  $h$  = hauteur;  $R$  = rayon compris entre  $R_1$  et  $R_2$ ;  $Q$ ,  $H$ ,  $f(T)$  comme ci-dessus;  $\text{Log}_n$  = logarithme népérien.

En considérant un élément de cylindre de hauteur  $h$  et compris entre  $R$  et  $R + dR$ , on a :

$$Q = -f(T) 2 \pi R \frac{dH}{dR} h$$

ce qui donne, calculs faits comme ci-dessus :

$$Q = (H_1 - H_2) f(T) \frac{2 \pi h}{\text{Log}_n \frac{R_2}{R_1}} \quad (1)$$

$$H = H_1 \frac{\log \frac{R_2}{R}}{\log \frac{R_2}{R_1}} \quad (2)$$

3° CAS DE LA SPHÈRE.

$R_1$  et  $R_2$  et  $R$  comme ci-dessus.

En considérant une sphère d'épaisseur  $dR$  et de rayon interne  $R$ , on a :

$$Q = -f(T) dH 4 \pi \frac{R^2}{dR}$$

ce qui donne tous calculs faits :

$$Q = f(T) (H_1 - H_2) 4 \pi \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \quad (1)$$

$$H = H_1 - (H_1 - H_2) \frac{R_2}{R_2 - R_1} \left( \frac{R - R_1}{R} \right) \quad (2)$$

Il faut pouvoir accéder dans la sphère. Si l'on ne veut pas troubler le débit par l'introduction d'une tige imperméable, il faut percer dans la sphère un trou conique dont le sommet du cône coïncide exactement avec le centre de la sphère. On taille d'autre part le tube en cône inverse et les deux surfaces s'emboîtant bien, on les colle à l'émail. De cette façon, on découpe dans la sphère un angle solide, dont les arêtes suivent exactement les filets gazeux. Ceci

nécessite tout un matériel de moules, de calibres, etc... Si  $r$  est le rayon du tube à l'entrée de la sphère, la surface utile de la calotte (surface débitante) est :

$$S = 2 \pi R_2 (R_2 + \sqrt{R_2^2 - r^2})$$

$$\text{et } Q \text{ total de la sphère} = Q \text{ mesuré} \times \frac{2 R_2}{R_2 + \sqrt{R_2^2 - r^2}}$$

REMARQUE. — Il ne faut pas employer un cylindre épais terminé par une demi-sphère, car le gradient des pressions diminuant plus vite dans la sphère que dans le cylindre, il en résulte qu'à la jonction cylindre - demi-sphère, le cylindre souffle dans la sphère et perturbe les débits. Le défaut est moindre si le cylindre est mince et long.

---

## Essai de méthode rapide de mesure de coefficients de perméabilité

### PERMÉAMÈTRE

Dans une étude publiée dans « *La Céramique* » d'août 1929, M. H. Cassan a établi la formule qui donne la valeur de la variation de concentration d'un gaz entré dans une enceinte perméable, en fonction de la variation de la concentration de ce même gaz par rapport au temps à l'extérieur de l'enceinte.

En appliquant la méthode de calcul de M. Cassan au cas inverse, c'est-à-dire à celui d'une enceinte qui se *vide*, on arrive à la même formule que l'auteur, sauf pour certains coefficients ou exposants, qui sont changés de signe. Cette formule complète est :

$$\frac{p}{P} = -\frac{A}{V} e^{\frac{A}{V} \theta} \int e^{-\frac{A}{V} \theta} H(\theta) d\theta \quad (1)$$

$p$  = pression partielle du gaz dans l'enceinte au temps  $\theta$ ;  $A$  = constante dépendant de la nature de la paroi, de sa forme, du gaz, de la température;  $V$  = volume de l'enceinte;  $\theta$  = temps;  $H(\theta)$  = loi de la variation de la pression en fonction du temps à l'extérieur de l'enceinte, contre la paroi, dès que le gaz devient libre;  $e$  = base des logarithmes inférieurs = 2,718.

Nous ignorons la loi exacte  $H(\theta)$ , mais nous savons que, dès que le gaz est libre, sa pression devient égale à la pression extérieure au bout d'un temps très court, mais *non nul*. (Hypothèse mathématique indispensable et conforme à la réalité physique.)

Nous avons adopté comme étant la plus simple à employer, la forme hyperbolique rapportée aux asymptotes (ici, les axes de coordonnées rectangulaires), c'est-à-dire la loi :

$$\theta H = \alpha.$$

On pourra prendre  $\alpha$  aussi petit que l'on voudra pour avoir une chute brusque de pression; ceci n'a pas d'importance, comme on le verra.

La formule (1) devient alors :

$$\frac{p}{P} = -\alpha \frac{A}{V} e^{-\frac{A}{V} \theta} \int e^{-\frac{A}{V} \theta} \frac{d\theta}{\theta} \quad (2)$$

Sous cette forme, cette intégrale est malcommode à employer, mais, en choisissant bien ses unités et la forme des échantillons, on peut avoir des valeurs presque égales à 1 pour  $e^{-\frac{A}{V} \theta}$  et pour son inverse.

On a, en effet :

$$Q = A (H_1 - H_2).$$

Pour un cylindre en dégourdi essayé, on a trouvé  $A = 42 \times 10^{-6}$  C G S, ce qui donnait, en prenant comme unité le cm cube pour les volumes et le centimètre d'eau pour les pressions,  $A = 4,12 \cdot 10^{-2}$ .

Comme V était de  $15 \text{ cm}^3$  57, on avait :

$$\frac{A}{V} = 2,64 \cdot 10^{-3}$$

Si, maintenant, on calcule la valeur de la fonction

$$e^{2,64 \cdot 10^{-3} \theta}$$

on trouve qu'elle varie de 1 pour  $\theta = 0$  à 1,026 pour  $\theta = 10$  secondes. Ceci peut être encore amélioré et on peut considérer les deux termes exponentiels comme égaux à 1. La formule se simplifie :

$$\frac{p}{P} = -\frac{\alpha A}{V} \int \frac{d\theta}{\theta}$$

$$\text{d'où } \frac{p}{P} = C - \frac{\alpha A}{V} \text{Log}_{10} \theta \quad C = \text{constante.}$$

Or,  $A = m \frac{S}{E}$  pour le cas d'une paroi plane ( $m = \text{coeff. de perméabilité}$ ).

Si  $M = \text{module des logarithmes népériens}$ , on a :

$$\frac{p}{P} = C - \frac{\alpha S}{M V E} m \log_{10} \theta \quad (3)$$

En posant  $\frac{1}{W} = \frac{\alpha S}{M V E}$  (4), on a  $W = \text{constante d'appareil}$  et

on arrive ainsi à la formule du perméamètre :

$$p = \left[ C - \frac{m}{W} \log \theta \right] P$$

Ayant déterminé  $W$  une fois pour toutes par une expérience absolue ou au moyen d'une plaque de m étalon, on pourra déter-

miner les  $m$  des différentes matières, pourvu que  $W$  et  $P$  soient fixes, c'est-à-dire: opérer avec la même surface, la même épaisseur, le même  $V$  et la même ventilation des surfaces. Si ces données varient, il faut modifier  $W$  en conséquence, sans qu'il y ait à retarder l'appareil.

Pour trouver commodément  $m$  = coefficient de perméabilité global à froid, il suffit d'avoir un papier quadrillé logarithmiquement pour les abscisses (temps), normalement pour les ordonnées (pressions). La courbe des  $p$  en fonction de  $\theta$  devient ainsi une droite, dont le coefficient angulaire est précisément  $\frac{Pm}{W}$  à un facteur près, qui dépend des unités choisies et de  $P$ .

RÉALISATION DE L'APPAREIL. — EMPLOI (Voir fig. 5, schéma). — C'est une simple boîte en cuivre rectangulaire de  $4 \times 8 \times 8$  cm. de haut. Une des faces ( $4 \times 8$ ) est formée par une plaque à faces planes et parallèles de la matière à essayer. Son épaisseur dépend de sa perméabilité (il faut obtenir une chute de pression de 10 à 15 cm. d'eau en 15 à 20 secondes). Les faces de la plaque sont vernies, sauf sur les deux faces débitantes et la plaque est soudée à la boîte par de la cire ou du vernis. Les pressions sont lues à un manomètre  $M$ , dont le tube est de faible diamètre (pour ne pas fausser  $V$ ). On fait longuement passer du gaz, qui entre par le double robinet  $R_1$ . On freîne son départ par  $R_2$ . On maintient fixe une pression  $P_1$  (18 centimètres par exemple) puis, quand le régime est bien établi, on ferme brusquement  $R_1$  pendant qu'un aide déclenche un chronomètre à  $1/5$  de seconde (ou mieux un mouvement automatique). On regarde alors attentivement le manomètre et on signale un « top » à l'aide chaque fois qu'on a vu la pression descendre de 2 centimètres par exemple et l'aide pointe les « top » successifs. En opérant ainsi, on constate qu'en reportant les points obtenus sur la feuille logarithmique spéciale décrite plus haut on a une ligne droite, ce qui vérifie l'appareil et sa conception. Avec les dimensions employées ( $4 \times 8 \times 8$  cm., plaque de 0,2 cm. d'épaisseur) on a, pour  $\theta = 20$  secondes,  $e^{\frac{20 \text{ A}}{V}} = 1,01$ . Les expériences ne durent en général que 10 à 35 secondes.

On peut encore opérer plus aisément comme suit: 1° réaliser une pression  $P$  constante dans le perméamètre pendant 15 à 20 secondes en freinant avec  $R_2$ ; 2° fermer  $R_1$ , ce qui donne  $\theta = 0$ .

Mettre à ce moment précis le chronomètre en route et attendre que la pression soit tombée à  $P_1$  (10 cm. par exemple). On a  $\theta_1$ . On reporte  $\theta_1$  et  $P_1$  sur le papier logarithmique. On recommence à mettre le perméamètre sous la pression  $P$  et on laisse tomber la

## Fig 5 - Perméamètre

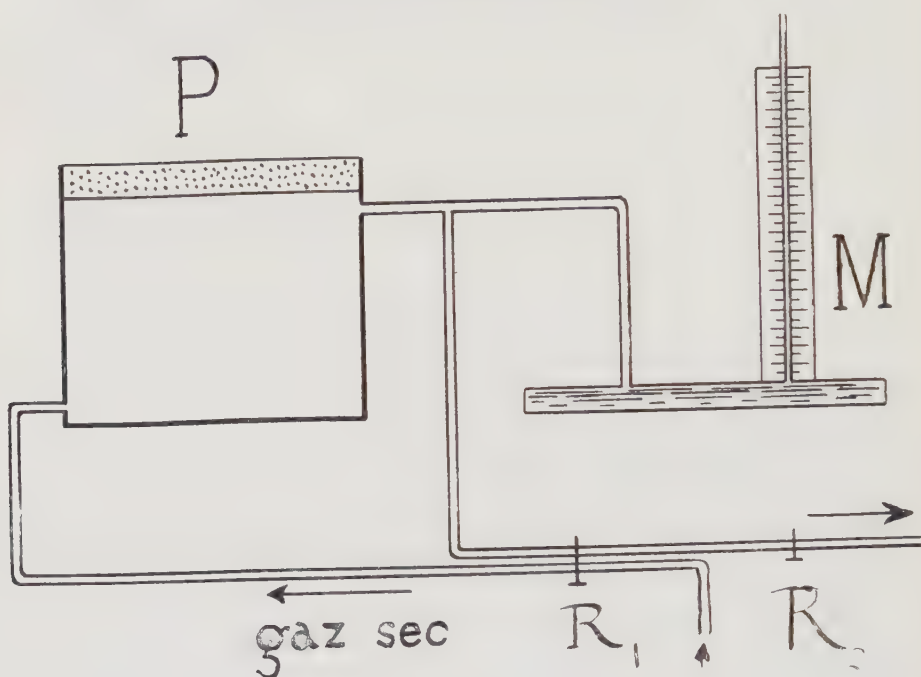


Fig. 5

*Perméamètre.* — Dans le cas de l'emploi d'un gaz autre que l'air on recouvre la plaque  $P$  d'une cloche spéciale, ventilée par le gaz sortant de  $R_2$ , et communiquant avec l'atmosphère par un conduit débouchant au niveau supérieur de la plaque  $P$ .

pression à  $P_2$ , ce qui donne  $\theta_2$ , etc. Si l'on veut éviter la résolution graphique, on peut calculer comme suit :

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \left[ C - \frac{m}{W} \log \theta_1 \right] P \\
 P_2 &= \left[ C - \frac{m}{W} \log \theta_2 \right] P \\
 P_1 - P_2 &= \frac{Pm}{W} (\log \theta_2 - \log \theta_1) = \frac{Pm}{W} \log \frac{\theta_2}{\theta_1}
 \end{aligned}$$

## ESSAIS AU PERMEAMETRE

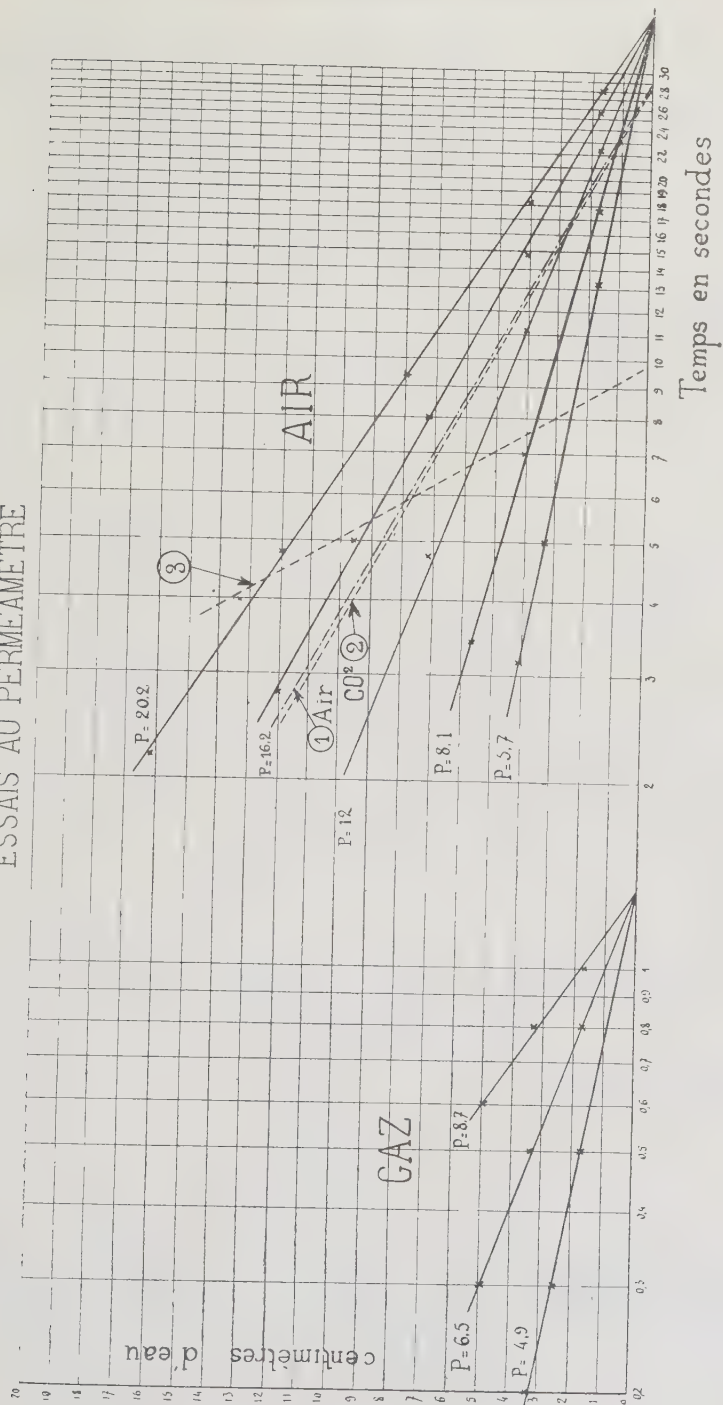


Fig. 6

Trois exemples de détermination de  $\frac{Pm}{W}$  sont représentés sur le graphique ci-joint. Les droites n° 1 et n° 2 sont relatives à un même échantillon de cazette étudié avec  $\text{CO}_2$  (n° 1) et avec l'air (n° 2); la droite n° 3 est relative à un autre échantillon.

Sans même connaître  $W$  on peut calculer la structure de la cazette. En effet, si l'on rapporte les débits à l'unité de pression, de surface et d'épaisseur on a (à condition de partir toujours de la pression initiale  $P$ ):

$$\text{Pour l'air :} \quad m = Q \frac{EW}{S(H-H_1)} = KQ$$

$$\text{Pour } \text{CO}_2 : \quad m' = Q' \frac{EW}{S(H-H_1)} = KQ'$$

Soient d'autre part  $t$  le coefficient d'écoulement visqueux et  $d$  le coefficient d'écoulement moléculaire, tous deux mesurés à une température voisine de l'ambiance, on a :

$$m = t + d$$

$$m' = 1.24 \, t + 0.8 \, d$$

L'expérience ne nous donne pas  $m$  et  $m'$ , mais  $\frac{Pm}{W}$  et  $\frac{Pm'}{W}$ . Les mesures sur le graphique donnent — c'est un hasard — les valeurs suivantes, égales:

$$\frac{Pm}{W} = 0,57 \quad \frac{Pm'}{W} = 0,57$$

d'où :

$$0,57 \frac{W}{P} = t + d$$

$$0,57 \frac{W}{P} = 1.24 \, t + 0.8 \, d$$

On en tire :

$$t = 0,26 \frac{W}{P}$$

$$d = 0,31 \frac{W}{P}$$

Pour éliminer  $W$  et  $P$  et avoir une valeur pratique de  $t$  et  $d$  calculons les chiffres trouvés par rapport à  $m = 100$ , on a alors :

$$t = 45,6 \, \%$$

$$d = 54,4 \, \%$$

Le débit de cette cazette est donc, à froid, 45,6 % sous le régime visqueux et 54,4 % sous le régime moléculaire.

En tenant compte de ce qui a été exposé dans cette étude, cette cazette aura une perméabilité visqueuse vers 1.200° de l'ordre de 15 % (tableau V) et elle fonctionnera d'une façon très sélective puisque l'écoulement moléculaire ne tend qu'à augmenter. *Ce sera une cazette à parois très actives.*

CAS DE MATIÈRES TRÈS PEU PERMÉABLES. — La durée d'écoulement au travers de la paroi du perméamètre serait trop longue. Il suffira d'ajouter un volume additionnel *clos* (un parallépipède en laiton par exemple) à l'intérieur du perméamètre. On aura ainsi diminué V d'une quantité connue, ce qui modifiera W de façon très simple :

$$\frac{W'}{W} = \frac{V'}{V}$$

CAS DE MATIÈRES TRÈS PERMÉABLES. — On peut augmenter E, mais il ne faut pas diminuer S au moyen d'une cache ce qui risquerait de troubler le régime d'écoulement. On pourra encore augmenter V en le faisant communiquer avec un volume additionnel connu et, dans les deux cas, calculer le W correspondant.

APPRÉCIATION DU TEMPS DE PASSAGE MINIMA POUR ÉTABLIR LE RÉGIME. — Supposons qu'on ait à l'extérieur une pression  $p_2$  et qu'on mette à l'instant  $\theta = 0$  une pression  $p_1$  dans le perméamètre. On a :

$$\text{Pression extérieure } x = p_1 \left[ -\frac{m}{W} \log \theta + C \right] + p_2$$

Le gaz commencera à sortir dès que l'expression entre parenthèse cessera d'être nulle, c'est-à-dire :

$$-\frac{m}{W} \log \theta + C = 0$$

$$\log \theta = C \frac{W}{m}$$

$$\text{Or } C \text{ est inférieur à } p_1 \text{ d'où } \log \theta > \frac{p_1}{\frac{m}{W}}$$

AUTRES APPLICATIONS DE LA MÉTHODE. — Il semble possible d'envisager son emploi pour des mesures directes sur des parois de four en fonctionnement.

## CONCLUSIONS

Le présent travail, basé sur la théorie cinétique des gaz, a conduit aux conclusions suivantes :

1° L'écoulement gazeux dans les matières perméables ne suit pas une loi unique car il est formé de plusieurs écoulements de types différents.

2° La loi de Poiseuille (écoulements visqueux), complétée par la loi de Sutherland qui donne la valeur du coefficient de viscosité  $\eta$  en fonction de la température a été vérifiée et reconnue exacte jusqu'aux températures supérieures à 1.000°. Le débit diminue avec la température.

3° Les matières à grosse structure, telles que la caletterie, suivent plus ou moins ce type d'écoulement; il peut y avoir un écart d'autant plus grand que la matière contient plus de substances à structure fine, en particulier d'argile.

4° Les matières à structure très fine (dégourdis de faïence, porcelaine, argile cuite, etc.) ont un écoulement de type moléculaire, totalement différent du débit visqueux. On note en particulier un *minimum de débit* aux températures peu élevées (150 à 400° dans nos essais). La loi exacte semble du même type que celle de l'écoulement moléculaire aux très basses pressions, avec toutefois un terme correctif dû vraisemblablement à l'encombrement des canaux capillaires de la matière par suite de phénomènes d'adsorption. Une expérience cruciale semble confirmer cette hypothèse. D'une façon générale, le débit moléculaire augmente aux températures élevées.

5° On retrouve expérimentalement ces deux types d'écoulements superposés dans une matière mixte sans que la courbe de l'écoulement total, très régulière de forme, laisse supposer *a priori* la complexité du problème et la présence d'un minimum en particulier.

6° La répartition des écoulements dépend de la « capillarométrie » de la matière. La capillarité d'un conduit de la structure perméable, peut être définie par le rapport inverse du diamètre de ce capillaire au libre parcours moyen de la molécule du gaz considéré

(à un facteur près). La capillarométrie peut varier avec la température.

7° On déduit de la structure de la matière son mode d'action à chaud :

*a)* matières à grosse structure: débit transpirant, diminuant vite à chaud, parois non sélectives pour les gaz;

*b)* matières à fine structure: l'inverse;

*c)* le débit du type moléculaire est le type limite à chaud;

*d)* la partie à structure fine d'une cazette joue le rôle de créateur de différences de pressions (rôle moteur) dès que la composition *extérieure* des gaz varie.

La différence de pression active ainsi les mouvements gazeux (cazette active) par les capillaires de la structure grosse (écoulement visqueux), par les fentes, etc.

8° Une méthode de mesure est donnée, au moyen d'un appareil que nous avons appelé *perméamètre*, qui ne nécessite aucun appareillage compliqué et permet de chiffrer le pourcentage *à froid* des débits visqueux et moléculaires et d'en déduire à chaud une valeur approximative des écoulements et surtout de prévoir le mode d'action de la paroi étudiée sur les gaz des fours.

## BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- BATTA et SHEEPPERS. — Perméabilité des réfractaires. (*Ind. Chim.* 18 [213] 1931.)
- BLOCH. — La théorie cinétique des gaz. (Armand Collin.)
- BREMOND. — Recherches sur la perméabilité gazeuse des produits céramiques aux températures élevées. (Congrès de la Céramique, 1930. *La Céramique*, janvier 1931.)
- BRILLOIN. — Leçons sur la viscosité. (Gauthier-Villars.)
- CASSAN. — Note sur l'écoulement des gaz à travers les corps poreux. (*La Céramique*, janvier 1931.)
- CLEROS and GREEN. — Perméabilité des matériaux réfractaires aux gaz. (*Brit. Refract. Research Assn.*, Bull. 25, 1931.)
- IMMKE et MIEHR. — La perméabilité des gaz au travers des matières réfractaires aux températures élevées. (*Sprechsaal*, n° 546, janvier 1931.)
- KANZ. — Détermination de la perméabilité aux gaz des matériaux réfractaires. (*Archive für das Eisenhüttenwesen*, n° 11, 1929. — *Revue de Métallurgie* de février 1930.)
- KANZ. — Recherches sur la perméabilité aux gaz des matériaux réfractaires. (Forschung. Inst. Verein Stahl 1930 [*Chimie et Industrie*, nov. 1930, p. 755 d].)
- WICKERMANN. — La perméabilité aux gaz des briques réfractaires dans les fours métallurgiques. (Amer. Iron and Steel Institute, mai 1927. — *Revue de Métallurgie*, juillet 1928.)
- WIDEMANN. — Note sur la perméabilité des matériaux réfractaires et sur le mode opératoire employé au Laboratoire de la Compagnie de Construction de fours. (*La Céramique*, août 1929.)

## APPENDICE

L'objection a été faite que, dans les mesures de débits en régime moléculaire, il a pu se produire des pertes de gaz par diffusion au travers des parois du tube de platine chauffé.

Nous faisons remarquer qu'il ne peut y avoir d'erreur de ce fait pour les observations sur les minima et maxima de débits qui ont tous lieu à des températures inférieures à  $350^{\circ}$  dans nos essais, c'est-à-dire à des températures auxquelles le platine, en épaisseur suffisante, est absolument imperméable (principe du thermomètre à gaz étalon).

Néanmoins, afin de vérifier à chaud l'étanchéité du tube de platine employé précédemment (diamètre = 8 m/m, épaisseur = 0,4 m/m), nous l'avons fermé à une extrémité et chauffé à  $700^{\circ}$  sur 8 cm. de long; puis nous avons mis à l'intérieur de l'air ou de l'hydrogène à une pression d'environ 20 centimètres d'eau. Tous les robinets étant fermés, le volume de gaz emprisonné était d'environ 100 cm<sup>3</sup>. Pendant 10 minutes d'expérience (soit plus de deux fois la durée de la plus longue de nos mesures de débits), on n'a noté aucune baisse de pression définitive, mais seulement des petites oscillations, positives ou négatives de l'ordre de 1 millimètre d'eau, dues aux mouvements de convection du gaz entre les parties chaudes et froides du tube.

D'autre part, un important travail sur la diffusion de l'hydrogène au travers du platine chauffé a été publié dans le *Philosophical Magazine* de Juillet 1904 par O. W. Richardson, Nicoll et Parnell. Les auteurs ont opéré avec un tube de  $1/10^{\circ}$  de millimètre d'épaisseur seulement et leurs résultats sont donnés en grammes d'hydrogène traversant 1 cm<sup>2</sup> de surface de tube sous les différentes pressions (évaluées en cm. de mercure) à diverses températures.

Ces résultats montrent que la diffusion est très faible aux températures de l'ordre de  $500^{\circ}$  à  $700^{\circ}$ ; même pour des pressions aussi élevées que 76 cm. de mercure. A celles où nous avons opéré (1,5 à 1,6 cm. au maximum), elle n'est pratiquement pas mesurable et les auteurs ne l'ont pas fait. Par contre, la diffusion croît assez vite après  $900^{\circ}$  et très vite entre 1.000 et  $1.200^{\circ}$ . A ces températures et au delà, on peut effectivement avoir des pertes de gaz appréciables par diffusion.

CONCLUSIONS : Nos essais de vérification d'étanchéité, l'épaisseur du tube de platine employé, les mesures de Richardson, confirment qu'il n'y a pas lieu de tenir compte d'une diffusion appréciable au travers du platine dans nos mesures de débit moléculaire.



## TABLE DES COURBES ET FIGURES

|                                                                                               | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Fig. 1. Courbes de variation de la viscosité avec la température.                             | 12    |
| Fig. 2. Débit seconde par barye . . . . .                                                     | 20    |
| Fig. 3. Débit seconde par barye . . . . .                                                     | 22    |
| Fig. 3. — — . . . . .                                                                         | 22    |
| Fig. 3 bis. Dilatation de l'air sec en présence d'une matière à structure très fine . . . . . | 29    |
| Fig. 4. Dispositif employé pour les mesures de débit . . . . .                                | 35    |
| Fig. 5. Perméamètre . . . . .                                                                 | 42    |
| Fig. 6. Essais au perméamètre . . . . .                                                       | 43    |

---

## TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ORIGINE ET BUT DES RECHERCHES . . . . .                                                                  | 3  |
| CONSTITUTION DES GAZ . . . . .                                                                           | 4  |
| CONSTITUTION DES PAROIS PERMÉABLES . . . . .                                                             | 5  |
| DIFFÉRENTS TYPES D'ÉCOULEMENT GAZEUX . . . . .                                                           | 6  |
| I. — <i>Effusion</i> . . . . .                                                                           | 7  |
| II. — <i>Ecoulement tubulaire (transpiration), Loi de Poiseuille, Viscosité</i> . . . . .                | 8  |
| Etude expérimentale de la variation de la viscosité avec la température. Formule de Sutherland . . . . . | 9  |
| III. — <i>Ecoulement moléculaire, Diffusion</i> . . . . .                                                | 16 |
| RECHERCHES DE LA LOI EXACTE. ESSAI DE THÉORIE. ADSORPTION . . . . .                                      | 23 |
| APPLICATION A L'ÉTUDE D'UNE CAZETTE . . . . .                                                            | 30 |
| RÔLE DE LA STRUCTURE DE LA CAZETTERIE ET DES PÂTES DANS LES CUISSONS . . . . .                           | 33 |
| ANNEXE                                                                                                   |    |
| TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE . . . . .                                                                        | 35 |
| Forme de l'échantillon . . . . .                                                                         | 36 |
| ESSAI DE MÉTHODE RAPIDE DE MESURE DE COEFFICIENTS DE PERMÉABILITÉ. PERMÉAMÈTRE . . . . .                 | 39 |
| CONCLUSIONS . . . . .                                                                                    | 46 |
| BIBLIOGRAPHIE . . . . .                                                                                  | 48 |
| APPENDICE . . . . .                                                                                      | 49 |



## DEUXIEME THESE

---

### **Proposition donnée par la Faculté :**

Réactions d'équilibre entre le carbone,  
l'anhydride carbonique, la vapeur d'eau.

Leur rôle dans la cuisson des pâtes vitrifiées

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 mai 1933

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

C. MAURIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

S. CHARLETY.

---





